CHEMIE

der

organischen Alkalien.

CHEMIE

der

organischen Alkalien,

Herausgegeben

von

Dr. Heinr. Carl Hartung-Schwarzkopf,

Kurf. Hessisch. Ober-Med.-Assessor, Apotheker zu Cassel und mehrerer
gelehrten Gesellschaften Ehren- und correspondirendem Mitglied.

München, 1855.

Joh. Palm's Hofbuchhandlung.

Motto: Science, like that Nature, to which it belongs, is neither limited by time nor space, it belongs to the world and is of no country and of no age.

Humphry Davy.

Dem

Herrn Geheimen Hof- und Geh. Ober-Med.-Rath

Dr. HIERONYMUS WALDMANN,

Ritter des Kurfürstlichen Wilhelms-Ordens, vormaligem Regierungs-Med.-Referenten für die Provinz Niederhessen u. s. w.

hochachtungsvoll gewidmet

von

dem Verfasser.

Vorrede.

In diesem Werke übergebe ich die Frucht eines vierjährigen, sorgfältigen Studiums eines der wichtigsten Zweige der organischen Chemie dem Publikum. Vielleicht erscheint es im ersten Augenblicke sogar manchem Sachverständigen überflüssig, eine in Lehr- und Handbüchern aller Art abgehandelte Doctrin eines vereinzelten Theiles der Wissenschaft, getrennt von der Gesammtdarstellung derselben, herauszugeben. Dem ist aber nur scheinbar also. Bei den riesigen Fortschritten, welche die Chemie in den letzten Decennien gemacht hat, bei der Fülle der neuesten Entdeckungen in dieser Wissenschaft, bei dem kaum zu bewältigenden Material, welches die Journale derselben täglich darbieten, erscheint es für die Zukunft nicht nur zweckmässig, sondern sogar erforderlich, da wo es sich um genaue und erschöpfende Beschreibung eines besonders wichtigen Gegenstandes handelt, denselben, getrennt von den übrigen Theilen der Wissenschaft, als ein für sich bestehendes Ganze abzuhandeln; vorzugsweise möchte das so eben Gesagte auf die wichtigen Theile der organischen Chemie, welche seit etwa zehn Jahren eine gänzliche Umgestaltung erfahren, Anwendung finden.

Dass namentlich die organischen Alkalien einen der wichtigsten der Theile Wissenschaft bilden, und dass besonders durch die glänzenden Entdeckungen von Wurtz und Hofmann ein neuer, kaum geahndeter Aufschwung in die Doctrin der Alkaloide gekommen ist, möchte wohl kein Sachkundiger läugnen, und demgemäss eignet sich dieser Theil der Wissenschaft vorzugsweise zum Gegenstand einer monographischen Beschreibung. Abgesehen von Diesem, finden bereits viele Alkaloide Anwendung in der Arzneikunde, es steht zu erwarten, dass dieselben von Tag zu Tag noch mehr Platz in den Dispensatorien greifen werden, und so dürfte, ausser den Chemikern im engeren Sinne des Wortes, namentlich Pharmaceuten vorliegendes Werk keine unerwünschte Gabe sein. Es versteht sich von selbst, dass auch der chemische Fabrikant aus demselben Belehrung und Nutzen schöpfen kann, und es ist nach dieser Richtung hin genügend, nur die Namen Chinin, Morphium und Strychnin zu nennen.

Sei es mir weiter vergönnt, Einiges über mich zu sagen, und darzuthun, wie gerade ich dazu gelangt bin, vorliegendes Buch der Oeffentlichkeit zu übergeben. Das Studium der organischen Alkalien hat schon seit früher Jugend meine Aufmerksamkeit gefesselt. Als ich ein vierzehnjähriger, lernbegieriger Knabe einst zufällig unser Laboratorium betrat, fand ich einen Practicanten Lang, einen Schüler Sertürner's, dessen Namen sich in meinem Buche unter

den Morphiumdarstellern findet, beschäftigt, Morphium darzustellen, und ersuchte denselben um Belehrung über seine Arbeit, welche mir bereitwillig und auf eine, meine Wissbegierde fesselnde Weise ertheilt wurde. Nicht wenig interessirten mich später die Reactionen, welche nach Vollendung des Präparates in meinem Beisein angestellt wurden, um so mehr war dieses der Fall, da ich damals gerade in Ovid's Metamorphosen Ceux und Halcyone las, und sachgemäss demzufolge der darin geschilderte Morpheus mit dem Morphium in meiner jugendlichen Phantasie in einen gar niedlichen Einklang gebracht wurde. Kein Wunder also, dass ich, einige Jahre später als angehender Pharmaceut, das alterthümliche Sertürner'sche Haus und Laboratorium in Hameln, in welchem das erst bekannt gewordene Alkaloid, das Morphium, dargestellt war, mit reger Theilnahme, ja sogar ehrfurchtsvollem Schauer betrachtete! Während meiner Studienzeit wurde durch den Unterricht meiner trefflichen Lehrer Geiger und Gmelin mein Interesse an den organischen Salzbasen überhaupt wach erhalten und genährt, und seit meinem Abgange von der Universität habe ich mich fortwährend mit besonderer Liebe des in Rede stehenden Studiums befleissigt. So entschloss ich mich, überzeugt, wenigstens etwas Nützliches zu erstreben, und durch meine Arbeit kein unnützes und überflüssiges Wasser in die täglich mehr anschwellende Bücherfluth zu giessen, zu der Herausgabe dieses Buches.

My task is done, I would, it were worthier (Byron),

doch kein Sachkundiger wird mir das Zeugniss versagen, dass ich alte und neue Lehr- und Handbücher, Journale (es waren deren gegen 600!) in deutscher und fremden Zungen gewissenhaft und fleissig studirt und durchforscht habe, ob ich aber derjenige Mann gewesen bin, welcher mit dem rechten Blick zu sichten verstand, der geschickt die Spreu vom Korn schied, ob ich der Darstellung meines Gegenstandes den belebenden und erfrischenden Hauch wahrer Wissenschaftlichkeit einzuflössen im Stande gewesen, ob ich Kleinmeisterei und Pedanterie hinter mich geworfen, endlich ob das Göthe'sche

„Denn hat er die Theile erst in der Hand,
Fehlt leider nur das geistige Band"

auf mich Anwendung findet oder nicht, das muss ich der Beurtheilung billig denkender und ächt wissenschaftlicher Kritiker überlassen, deren Belehrung für mich nur schätzenswerth sein kann und wird. Jeder Leser sei freundlich gegrüsst von

Cassel, am 2. April 1855.

dem Verfasser.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Abtheilung.

Flüchtige, theilweise sauerstofffreie, theilweise sauerstoffhaltige Alkaloide.

II. Abtheilung.

Aus dem Senföl entstehende und hier einschlägige Basen.

III. Abtheilung.

Basen, welche sich durch Einwirkung von Schwefel- und Selenwasserstoff auf das Aldehyd-Ammoniak erzeugen.

IV. Abtheilung.

Sauerstoffhaltige Basen.

1. Unterabtheilung.

In den Chinarinden vorkommende Basen.

2. Unterabtheilung.

In den Papaveraceen vorkommende Basen.

3. Unterabtheilung.

In den Solaneen vorkommende Basen.

4. Unterabtheilung.

In den Strychnaceen vorkommende Basen.

5. Unterabtheilung.

In anderen Pflanzenfamilien vorkommende Basen.

Einleitung.

Chemie ist die Lehre von der Zusammensetzung der Körper und ihrem gegenseitigen Verhalten.

Die Namen (analytische Chemie) Scheidekunst und (synthetische Chemie) Mischungskunde, mit welchen man bisweilen das Wort Chemie in das Deutsche zu übertragen pflegte, bezeichnen beide nur den halben Umfang dieser wichtigsten und einflussreichsten aller Naturwissenschaften.

Je nachdem man die Chemie aus einem rein philosophischen oder theoretischen Gesichtspunkt, ohne die weitere praktische Anwendung derselben zu berücksichtigen, bloss, um die uneigennützige Wissbegierde zu befriedigen, betrachtet, oder je nachdem man ihre Anwendung, welche sie für Künste und Gewerbe darzubieten im Stande ist, in das Auge fasst, unterscheidet man eine theoretische, philosophische, rein wissenschaftliche Chemie und eine praktische oder angewandte Chemie. Da jedoch die Chemie eine reine Erfahrungs-Wissenschaft ist, und sämmtliche Lehren und Gesetze derselben nur aus Beobachtungen oder eigends angestellten Versuchen hervorgegangen sind und noch hervorgehen, so liegt es auf flacher Hand, dass die Chemie in einem gleichen Grade Wissenschaft und Kunst genannt werden muss, und eine scharfe Trennung der theoretischen und praktischen Chemie durchaus unmöglich ist. Insofern man nun bei der praktischen Ausübung der Chemie bestimmte Zwecke für einzelne Wissenschaften und Künste im Auge hatte, unterschied man früher viele Zweige der Chemie. So gab es z. B. eine sogenannte medicinische (physiologische und pathologische und pharmaceutische Chemie), eine Farbchemie (Chromurgie, Chromatik oder Chromalogie), eine Chemie der brennbaren Stoffe (Phlogurgie), eine Salzchemie, (Halurgie), eine Metallurgie (Metallchemie) mit ihren beiden Unterabtheilungen, der Docimasie oder Probierkunst und der Hüttenkunde, eine Hyalurgie oder Glaschemie, eine Gährungschemie oder Zymotechnie, eine Steinchemie oder Lithurgie, eine Feuerchemie oder Pyrotechnik, eine Orykto- oder Minerochemie, eine polizeiliche oder gerichtliche (forensische) Chemie, je nachdem Thatsachen für einfache polizeiliche Zwecke oder für Criminalfälle zu constatiren sind, eine sogenannte landwirthschaftliche (agronomische) Chemie oder Agriculturchemie und

eine Menge andere Zweige der Chemie. In neuerer Zeit hat man alle diese Zweigs-Wissenschaften auf sehr geeignete Weise unter dem Collektivnamen der technischen Chemie zusammengestellt, und es sind die eben erwähnten, zum Theil schleppenden Namen mit Recht obsolet geworden.

Die unorganische, im engeren Sinne auch wohl sogenannte mineralische Chemie lehrt uns, nach Vorausschickung der zu dem Verständniss der Wissenschaft im Allgemeinen nöthigen Lehrsätze und der Beschreibung der Ursachen und Gesetze der chemischen Thätigkeit überhaupt, die Darstellung und Eigenschaften derjenigen Körper, welche man schlechtweg mit dem Namen der unorganischen oder leblosen bezeichnet, kennen. Die organische Chemie, welche sich der Untersuchung der chemischen Verhältnisse der belebten oder der durch die Lebenskraft erzeugten Körper, der Thiere und Pflanzen, beschäftigt, wird meistens in zwei Theile, in die Pflanzenchemie (Phytochemie) und in die Thierchemie (Zoochemie) geschieden. Die organische Chemie hat eine doppelte Aufgabe zu lösen, sie lehrt uns, so weit dieses überhaupt möglich, nicht nur die Darstellung und Eigenschaften der organischen Körper kennen, und gibt uns Aufschluss über die Bestandtheile der lebenden Pflanzen- und Thierkörper, sondern sie beschäftigt sich auch mit der Betrachtung der mannichfaltigen Producte, welche durch Zersetzung und Umsetzung der Elemente der organischen Körper gebildet werden. Alle unorganischen, so wie auch die niederen organischen Verbindungen sind Producte der chemischen Verwandtschaft oder Affinität, während die höheren organischen Gebilde durch gleichzeitige Wirkung der Affinität und Lebenskraft erzeugt werden. Die Hauptbestandtheile der organischen Körper sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Einige derselben bestehen aus zwei, die meisten derselben aus drei, andere aus allen vier der genannten Elemente. Es ist uns kein organischer Körper bekannt, welcher nicht wenigstens 1 Atom Kohlenstoff enthält. Seltenere, nicht metallische Bestandtheile der organischen Körper sind Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Phosphor, Arsen, Silicium, von Metallen sind in denselben Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Magnium, Aluminium, Mangan, Eisen und Kupfer gefunden worden. Sämmtliche organische Körper theilt man in 5 Ordnungen:

I. Säuren.
II. Basen.
III. Indifferente Stoffe.
IV. Producte der Gährung des Zuckers.
V. Producte, welche durch Einwirkung höherer Temperatur aus organischen Körpern gebildet werden.

Die frühere Eintheilung der organischen Körper in stickstofffreie und stickstoffhaltige, zu welchen ersteren hauptsächlich die vegetabilischen, zu welchen letzteren besonders die mineralischen Körper gehören, ist als eine ungeeignete und auf unhaltbaren Gründen beruhende verworfen worden.

Von den organischen Salzbasen, Pflanzenbasen oder Alkaloiden im Allgemeinen.

Unter dem Namen der Alkalien, früher Laugensalze genannt, begreift man elektropositive Körper, welche sich durch einen eigenthümlichen Geschmack und basische Reaction d. i. die Eigenschaft das geröthete Lakmuspapier zu bläuen, Fernambukpapier violett, Curcuma- und Rhabarberpapier braun, Georginenpapier und Veilchensaft grün zu färben, auszeichnen. Mit Säuren bilden sie die sogenannten Neutralsalze, und werden aus diesen Verbindungen als elektropositive Körper am negativen Pol ausgeschieden. Das Wort Alkali ist arabischen Ursprungs, aus dem Worte Kali und Al, dem arabischen Artikel, zusammengesetzt. Zu den Alkalien im engern Sinne gehören Kali, Natron und Ammoniak, ersteres hat man früher wohl auch Pflanzenalkali, das mittlere Mineralalkali und das letztere flüchtiges Alkali genannt. Unter Alkaloiden versteht man im engeren Sinne des Wortes eine meistens im Pflanzenreiche vorkommende oder wenigstens aus Pflanzenprodukten darstellbare stickstoffhaltige Anzahl von Körpern, welche zum Theil sogenannte alkalische oder basische Reaction zeigen, und im Stande sind, mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen. Jetzt werden die Alkaloide auch wohl mit den Namen Pflanzenbasen, organische Basen, organische Salzbasen, organische Alkalien belegt. Das Wort Alkaloid ist aus dem arabischen Wort Alkali und dem griechischen Wort εἰδω (sehen, aussehen) abgeleitet. Die Alkaloide bilden eine zahlreiche, durch die Mannichfaltigkeit ihrer Herkunft ausgezeichnete Gruppe, deren Glieder einerseits direct aus dem Thierreiche und Pflanzenreiche stammen, wo sie sich in den lebenden Körpern schon gebildet vorfinden wie z. B. Chinin, Morphium u. s. w., andererseits durch eine Reihe von Umbildungs-Processen aus den Händen des Chemikers hervorgehen, wie z. B. das Thiosinamin aus den ätherischen Senföl, das Anilin aus dem Steinkohlentheer, oder aus Indig mittelst Kali u. s. w. Die bereits fertig gebildeten Alkaloide sind in den lebenden Pflanzen stets an Säuren gebunden, also als Salze, und zwar meistentheils als saure Salze vorhanden. Gewöhnlich sind diejenigen Säuren, mit welchen sie vereinigt angetroffen werden, solche, welche sich auch in andern Pflanzengattungen vorfinden, also sogenannte allgemeine vegetabi-

lische Säuren wie z. B. Aepfelsäure, Milchsäure und namentlich Gerbsäure, bisweilen sind es aber auch besondere, bloss den einzelnen Pflanzengattungen eigenthümliche Säuren, wie z. B. die Meconsäure, Chinasäure u. s. w. Mitunter kommt es auch wohl vor, dass einzelne Alkaloide mit mehreren Säuren verbunden auftreten wie z. B. die Alkaloide der Chinarinden an eine eigenthümliche Säure, die Chinasäure, und an eine allgemein vorkommende Säure, die Gerbsäure, gebunden sind. Manche mit den Alkaloiden vorkommende Säuren hielt man früher für Körper von eigenthümlicher Beschaffenheit, es hat sich jedoch bei späteren Untersuchungen herausgestellt, dass sie zwar in ihren Eigenschaften etwas modificirte, sonst aber schon seit längerer Zeit bekannte Säuren sind. Hieher gehört z. B. die Igasursäure, welche sich, an Strychnin gebunden, in den Krähenaugen vorfinden sollte, und welche man als Milchsäure erkannt hat. Dass sich in ein und derselben Pflanzenart zuweilen mehrere Alkaloide vorfinden, ist eine Thatsache, auf welche wir bei Abhandlung der einzelnen Alkaloide zurückkommen werden. Dem zu Hameln verstorbenen Apotheker Dr. Sertürner gebührt unbestreitbar das grosse Verdienst, das erste bekannt gewordene Alkaloid, das Morphium, in dem Opium aufgefunden, und auf diese Weise den Weg zur Entdeckung der übrigen Pflanzenbasen gebahnt zu haben; bald nach Sertürner entdeckten Pelletier und Caventou das Strychnin, Chinin, Veratrin, andere Chemiker folgten rasch mit Entdeckungen auf diesem Felde der Wissenschaft, und es werden jetzt fast noch jährlich neue Pflanzenbasen entdeckt. Die Zahl der bis jetzt bekannten organischen Basen beläuft sich auf etwas über 100, und doch ist vielleicht bis jetzt nur die geringere Anzahl derselben bekannt. Anfänglich suchte man die Alkaloide fast ausschliesslich in narcotischen Pflanzenkörpern, nachdem man jedoch in einzelnen derselben keine derartigen Körper aufzufinden im Stande war, dagegen in nicht narcotischen vegetabilischen Stoffen wie z. B. in der Chinarinde und Brechwurzel organische Basen nachgewiesen hatte, schien es räthlich, bei einer jeden organischen Analyse ohne Ausnahme besondere Rücksicht auf die Auffindung der Alkaloide zu nehmen.

Was die Darstellung nicht flüchtiger Alkaloide im Allgemeinen anbelangt, so ist dieselbe dem Wesentlichen nach insofern gleich, dass man jederzeit dafür Sorge zu tragen hat:

1) das in der Pflanze vorhandene alkaloidische Salz auf geeignete Weise auszuziehen;

2) vermittelst eines Alkalis, kohlensauren Alkalis, einer alkalischen Erde, gewöhnlich Kalk, häufig auch durch Talkerde die Trennung der Pflanzenbase von der Säure zu bewerkstelligen;

3) das aus der Verbindung ausgeschiedene grösstentheils in dem Niederschlag enthaltene, unreine Alkaloid durch ein geeignetes Lösungsmittel auszuziehen; und

4) das gelöste Alkaloid, falls es erforderlich sein sollte, durch Kochen mit einem Zusatz von thierischer Kohle zu reinigen, nochmals an eine Säure zu binden, und dieses Salz ebenfalls auf die bereits unter 2 erwähnte Weise zu reinigen.

Die in den Pflanzen enthaltenen Salze der Alkaloide zieht man meistens mit Wasser, Branntwein, Alkohol, verdünnten Säuren oder bisweilen auch mit Salzlaugen, grösstentheils unter Einwirkung einer erhöhten Temperatur, aus. Der auf Zusatz der unter 2 erwähnten Substanzen entstandene Niederschlag enthält oft vegetabilische Pigmente, welche, je nachdem es die Umstände erheischen, theils mit sehr schwacher Kalilösung, theils mit verdünntem, kalten oder auch lauwarmen Weingeist entfernt werden können. Hierauf löst man den Niederschlag in kochendem, höchst rectificirten Weingeist, vollendet erforderlichen Falls die Entfärbung der Lösung durch thierische Kohle, am besten Blutlaugenkohle, neutralisirt die Lösung mit einer Säure, meistens Chlorwasserstoff oder Essigsäure, und zerlegt das auf diese Weise wiederum an eine Säure gebundene Alkaloid in den meisten Fällen mit Ammoniak. Der Alkohol kann wenigstens theilweise durch Destillation wieder gewonnen werden. Die flüchtigen Alkaloide pflegt man durch Destillation derjenigen Pflanzentheile, in welchen sie enthalten sind, mit nicht allzusehr verdünnter Kalilauge darzustellen. Das Destillat, in welchem neben dem Alkaloid Ammoniak enthalten ist, neutralisirt man genau mit Schwefelsäure, verdampft bei mässiger Wärme, und zieht aus dem Rückstand durch Aether oder wasserfreien Alkohol das schwefelsaure Alkaloid aus. Sodann versetzt man die Lösung mit Wasser, entfernt den Aether oder Alkohol durch Destillation, und versetzt den Rückstand mit Kalilauge, um das Alkaloid von der Säure zu trennen. Endlich behandelt man mit Aether, welcher beim Schütteln das Alkaloid auflöst, und nach seinem Verdunsten es in reinem Zustande zurücklässt.

Die von Henry vorgeschlagene Darstellung der Alkaloide, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der eichengerbsauren Alkaloide gründet, besteht dem Wesentlichen nach in Folgendem. Die zu verarbeitenden Körper werden mit etwas angesäuertem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Verdampfen concentrirt, mit kohlensaurem Alkali neutralisirt, und hierauf mit Zusatz von Gallusaufguss niedergeschlagen. Der aus doppelt-gerbsaurem Alkaloid bestehende Niederschlag wird nach dem Auswaschen noch feucht mit Aetzkalk versetzt, die Gerbsäure unter meistens blauer, grüner und zuletzt brauner Färbung

die Alkaloide nicht, wie die Oxyde anderer organischer Radicale als z. B. das Aethyloxyd, Methyloxid, Amyloxyd, deren Verhalten mit den Sauerstoffbasen übereinstimmt, sondern wie Ammoniak; mit Wasserstoffsäuren vereinigen sie sich ohne Mitwirkung des Wassers, und es wird bei denjenigen Alkaloiden, welche Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, Erzeugung von Wasser nicht wahrgenommen, dahingegen Wasser zu ihrer Verbindung mit Sauerstoffsäuren ein unerlässliches Erforderniss ist, sämmtliche Sauerstoffsalze derselben erhalten ein 1 M. G. nicht ausscheidbaren Wassers. Der Gehalt der salzsauren Alkaloide an Krystallwasser variirt jedoch von dem der Ammoniaksalze. Es ist klar, dass, wenn man das Ammoniak als eine Wasserstoffbasis bezeichnen will, auch die Alkaloide den Wasserstoffbasen zuzuzählen sind. Berzelius betrachtet die organischen Basen als gepaarte Ammoniak-Verbindungen, welche aus Ammoniak und einem organischen Paarling zusammengesetzt sind, dieser Paarling geht bei der Vereinigung mit Säuren zu Salzen nebst dem Ammoniak in die Verbindung ein, und wird bei der Ausscheidung eben so mit dem Ammoniak wieder ausgeschieden. Ferner rühren nach Berzelius, obschon in den organischen Basen die physikalischen Eigenschaften des Ammoniaks verschwunden, wenigstens durch den darin enthaltenen Paarling modificirt sind, die alkalischen Eigenschaften derselben von dem Ammoniak her, und sämmtliche Salze der Alkaloide sind, seiner Ansicht nach, gepaarte Ammoniak- oder Ammonium-Verbindungen. Wenn dieser Ansicht nach z. B. Chlorwasserstoff auf Cinchonin einwirkt, so erhalten wir neben Chlor-Ammonium einen Paarling des Cinchonins, welche als salzsaures Cinchonin vereinigt, zurückbleiben. Einige Alkaloide enthalten jedoch nach dieser Ansicht statt des Ammoniaks Amide, wie denn wirklich der Harnstoff eine Amidverbindung von basischen Eigenschaften ist, das Anilin wird aus dem Spirol-Ammoniak ganz auf ähnliche Weise, wie das Oxamid aus dem kleesauren Ammoniak, erzeugt. Zwar zeigen die organischen Basen Reactionen, welche mit denen der gewöhnlichen Amide nicht vollkommen übereinstimmen, insofern sie z. B. nicht wie diese bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien in ein Oxyd und Ammoniak zerfallen, jedoch erklärt Berzelius diese Abweichung dadurch, dass die gewöhnlichen Amide nicht als gepaarte Verbindungen zu betrachten seien, bei den organischen Salzbasen jedoch eine viel innigere Verbindung des Amids mit dem organischen Körper obwalte. Erklärt man die Alkaloide für gepaarte Ammoniak- oder Amidverbindungen, so kann man dieselben füglicher Weise in 3 Gruppen abtheilen, nehmlich:

1) deren Paarling aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, wie z. B. Coniin, Nicotin und Anilin,
2) solche, deren Paarling aus Kohlenstoff, Wasserstoff u. Sauerstoff besteht, wie Chinin, Cinchonin u. s. w. und
3) solche, deren Paarling aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. Stickstoff besteht, wie Strychnin, Brucin u. s. w.

Naturgemässer ist es jedoch, bei der Eintheilung der organischen Basen mehr auf die Erzeugung derselben Rücksicht zu nehmen, und so scharfsinnig und schön auch diese, so eben entwickelten Theorien von Berzelius sind, so lässt sich doch der Harnstoff mit Bestimmtheit als eine Amidverbindung nicht erklären, es ist bloss eine, des Beweises ermangelnde Vorstellung. Eben so wenig können wir auch mit Sicherheit die organischen Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachten; wäre Ammoniak als solches in ihnen enthalten, so müssten sie bei dem Zersetzen mit Salpetersäure salpetersaures Ammoniak, und beim Schmelzen mit Kalihydrat dem Amid entsprechende Sauerstoffverbindungen geben, welches Beides durch die Erfahrung nicht nachgewiesen wird. Man könnte allenfalls auch wohl noch die Frage aufwerfen, ob die Alkaloide nicht als Körper, welche aus einem Radical, als dessen Bestandtheile man Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff anzunehmen hätte + Sauerstoff zusammengesezt wären, zu betrachten sein dürften. Verschiedene Thatsachen scheinen jedoch keineswegs für diese Ansicht zu sprechen. So hat man die Zerlegung der organischen Basen durch die Voltasche Säule, auch wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwandte, bis jetzt vergebens versucht, auch scheint das grosse Atomgewicht der Mehrzahl derselben gerade nicht die fragliche Hypothese zu unterstützen. Bei unorganischen Basen werden die basischen Eigenschaften meistens durch einen vermehrten Sauerstoffgehalt vermindert, welches wir bei den Alkaloiden, auch wenn sie mehrere Atome Sauerstoff enthalten, auf keinerlei Weise wahrnehmen. Endlich bildet auch der Sauerstoffgehalt der Alkaloide mit denjenigen Säuren, mit welchen sie Verbindungen einzugehen im Stande sind, kein multiples Verhältniss, wie dieses bei unorganischen Säuren und Basen der Fall ist. Berzelius räumt zwar ein, dass zur Aufrechthaltung seiner gewiss geistreichen Hypothese der Beweis geführt werden müsse, dass der Stickstoff, welcher in den Alkaloiden enthalten ist, darin wirklich als ein Bestandtheil des Ammoniaks vorhanden sei, sagt aber zu gleicher Zeit, dass ein solcher Beweis nicht mit Gewissheit geführt werden könne. Er hält es weder für einen Beweis, noch für einen Gegenbeweis seiner Ansicht, wenn Ammoniak aus den Alkaloiden ausgeschieden werde oder nicht. Werde Ammoniak ausgeschieden, behauptet er, so könne dieses

leicht durch den Einfluss der starken, die Zersetzung einleitenden Reagentien geschehen, das Ammoniak sei für diesen Fall möglicher Weise Product, und sei keineswegs mit Bestimmtheit für ein Educt zu erklären; werde im Gegentheil kein Ammoniak ausgeschieden, so sei es tief in der inneren Natur seiner Hypothese begründet, dass man sich füglicher Weise die Verbindung des Ammoniaks mit dem organischen Paarling als eine innige, durchaus unzertrennliche denken könne, wie wir mehrere ähnliche Beispiele in der Chemie aufzuweisen hätten. Das Ammoniak, welches Matteucci durch die Einwirkung einer starken elektrischen Säule aus einer wässrigen Morphiumlösung am — Pole erhalten habe, beweise nicht mehr für seine Hypothese, als dasjenige Ammoniak, welches man durch trockene Destillation der organischen Basen erhalten könne. Als einen starken Beweis gegen die Berzelius'sche Hypothese führt Liebig noch das Verhalten des cyansauren Silberoxyds gegen die salzsauren Alkaloide an, es erzeugt sich bei der Einwirkung der eben genannten Körper natürlich Hornsilber und cyansaures Alkaloid, in welchem nach der Berzelius'schen Ansicht cyansaures Ammoniak enthalten sein muss. Es ist eine bekannte Thatsache, dass beim Auflösen und Abdampfen einer wässerigen Lösung des cyansauren Ammoniaks sich Harnstoff erzeugt. Dieses erfolgt aber nicht hierbei, sondern, gleichwie es bei cyansauren Salzen mit einer oxydirten Basis der Fall ist, die Cyansäure wird zerstört, und das in seinen Eigenschaften unveränderte Alkaloid ausgeschieden. Doch kann Berzelius auch hier die innige Verwandtschaft des Ammoniaks uud des organischen Paarlings, welche grösser sein kann, als das Umsetzungsbestreben, worauf die Erzeugung des Harnstoffs sich gründen würde, zur Vertheidigung seiner Ansicht anführen. Dass das Oxyd selbst vermöge der in neueren Zeiten etwas herunter gekommenen katalytischen Kraft die Bildung des Harnstoffs vielleicht verhindere, können wir füglicher Weise wohl kaum als denkbar betrachten. Die Berzelius'sche Theorie hat jedoch in neuerer Zeit durch die sich vermehrende Reihe künstlicher Basen, von denen viele wie z. B. Thiosinamin durch directe Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Verbindungen entstehen, kräftige Stützen erhalten. In ähnlicher Weise entstehen die Basen Furfurin und Amarin durch Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol und Bittermandelöl, die directen Producte dieser Einwirkung, das Furfuramid und Hydrobenzamid, sind neutral; Fownes hat bewiesen, dass die Basen sich erst aus diesen neutralen Körpern durch die Einwirkung kaustischer Alkalien bilden. Es streitet demgemäss durchaus wenigstens nicht gegen die Wahrscheinlichkeit, dass in dem Furfuramid und Hydrobenzamid der Stickstoff nicht mehr als Ammoniak enthalten ist, und

dass in den vorliegenden Fällen der Stickstoff theilweise sich zu Ammoniak regenerirt, welches, mit den übrigen Elementen sich vereinigend, der ganzen Verbindung den chemischen Charakter aufdrückt. Es möchte wohl kaum irgend einem Zweifel unterliegen, dass sich die natürlichen Alkaloide in den Pflanzen auf ähnliche Weise erzeugen, sämmtliche Pflanzensäfte enthalten Ammoniak in mehr oder minder grosser Menge, durch dessen Einwirkung auf die anderweitigen Bestandtheile der Pflanzen, als Säuren, ätherische Oele, indifferente Körper u. s. w. die Erzeugung der reichen und interessanten Gruppen der organischen Salzbasen mit Leichtigkeit sich erklären lässt. Das Verhalten des Ammoniaks gegen Alkalimetalle ist bekannt, und wir sehen durch dasselbe, in welchem eigenthümlichen Zustande der Beweglichkeit sich das eine Wasserstoffäquivalent des Ammoniaks überhaupt befindet; wir haben ferner durch die trockne Destillation der Ammoniaksalze eine Reihe von Verbindungen kennen gelernt, welche wir gleichfalls in den Alkaloiden wieder finden. Je nach der mehr oder minder starken Einwirkung der Wärme verlieren die neutralen Salze des Ammoniumoxydes entweder 2 oder 4 Wasseräquivalente, im ersten Falle entstehen die Amide, im zweiten die sogenannten Nitryle, eine nicht passend gewählte Bezeichnung. Ganz gleiches Verhalten bei der trocknen Destillation zeigen auch die sauren Ammoniaksalze, durch den Verlust von 2 Aeq. Wasser entstehen die sogenannten Amidsäuren, der Verlust von 4 Aeq. Wasser bewirkt die Bildung der Imide.

Sowohl gegen die Berzelius'sche Theorie, die Ammoniaktheorie, als auch gegen die Liebig'sche, die Amidtheorie, hat man bedeutende Einwürfe gemacht, und die Ansichten der Chemiker über diesen Punkt sind bis jetzt getheilt geblieben. Liebig hat diese schwebende Frage kaum wieder aufgegriffen, Berzelius hingegen hat auf alle Weise sowohl durch das Gewicht seiner Autorität, als auch durch geistreiche Auslegung aller neueren, hierher einschlägigen Thatsachen seine Meinung geltend zu machen gesucht. Wenn nun schon, wie oben bemerkt, die in den letzten Jahren entdeckten Alkaloide in vielfacher Beziehung für die Berzelius'sche Ansicht sprechen, so kann es doch andererseits nicht in Abrede gestellt werden, dass es schwer, wenn nicht unmöglich ist, die Analogie der organischen Basen mit dem Ammoniak festzuhalten, die Grundsäulen dieser Ammoniaktheorie stehen auf keinem allzufesten Grunde. Wenn wir es vermöchten, bemerkt Liebig schon 1839, den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von 2 basischen Radicalen, durch 1 Aeq. Amid zu vertreten, so würden wir zweifelsohne dem Ammoniak analoge Körper erhalten. In einer Formel ausgedrückt, würde also eine Verbindung

$$H_2N, C_4H_5 = Ad, Ae$$

basische Eigenschaften besitzen. Durch die Entdeckung der Wurtzschen Basen hat diese Theorie 1849 den glänzendsten Triumph erhalten. Nicht desto weniger ist, wie Hofmann richtig äussert, unser berühmter und scharfsinniger Forscher weit von dem Glauben entfernt, unbedingt alle organischen Basen für Amide zu erklären. Auch haben spätere Untersuchungen bewiesen, dass sich keineswegs nur 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak ausscheiden und vertreten lässt, sondern dass in analoger Weise 2 Aeq., ja selbst der ganze Wasserstoffgehalt aus dem Ammoniak ausgeschieden und durch andere Atome vertreten werden kann, wie dieses bei der Bildung der Imide und Nitrile der Fall ist.

Liebigs glänzende Forschungen und die so eben angedeuteten neuen Entdeckungen haben Hofmann veranlasst, die Alkaloide in 3 Reihen zu gruppiren, welche aus dem Ammoniak (N + HHH) entspringen:

I. Reihe	HHX	Amidbasen.
II. „	HXY	Imidbasen
III. „	HYZ	Nitrilbasen.

Basen der ersten Reihe sind Anilin und die Wurtzschen Basen. Basen der 2ten und 3ten Reihe sind zwar noch nicht beobachtet worden, gewiss möchten aber viele der älteren, schon länger bekannten Alkaloide, über deren eigentliche Constitution wir, wenigstens um sie in ein System rangiren zu können, noch zu sehr im Unklaren sind, sich als Glieder dieser zweiten und dritten Reihe erweisen. Weiteren Forschungen bleibt dieses vorbehalten. Hofmann äussert selbst, dass es noch nicht statthaft erscheine, die Constitution sämmtlicher organischer Basen in das gegebene Schema zu zwängen, und dass sich bis jetzt nur vorzugsweise die flüchtigen Alkaloide seinen Formeln anpassen; er gesteht es ferner, dass Ammoniak- und Amidtheorien beide in dem einen Punkte gleich unzureichend sind, dass sie sämmtliche Glieder einer so weit verzweigten Gruppe unter einem einzigen Gesichtspunkt zusammen zu fassen streben. Für die flüchtigen Basen genügt die Amidtheorie vollständig und nach allen Richtungen, was jedoch die Constitution der nicht flüchtigen Alkaloide anbelangt, so liegt es sehr im Bereiche der Möglichkeit, dass sich für die Zukunft wechselnde und andere Verhältnisse über die Constitution derselben herausstellen dürften, und es ist gewiss nichts weniger, als unwahrscheinlich, dass hier gepaarte Ammoniak-Verbindungen im Sinne der Berzelius'schen Auffassungsweise nachgewiesen werden könnten.

Fresenius hat in neuester Zeit folgende Eintheilung für die organischen Basen vorgeschlagen:

A. Basen mit sauerstofffreiem Radical.

I. Einfache Alkaloide (Anilin, Nicotin, Sinamin)

II. Nitro-Alkaloide (H ersetzt durch $N\ O_4$) Nitranilin, Nitrostrychnin (jetzt Strychnin), Nitromenispermin (Menispermin), Nitrostaphisain (Staphisain), Nitrodelphinin (Delphinin), Nitrochinin (Chinin).

III. Nitrialkaloide (H ersetzt durch $N\ O_3$) Binitrichelidonin (jetzt Chelidonin).

IV. Nitrealkaloide (H ersetzt durch $N\ O_2$) Nitre caffein (jetzt Caffein), Nitreconiin (Coniin), Nitresinapolin (Sinapolin), Nitrecinchonin (Cinchonin).

Hier möchte auch Harnstoff einzuschalten sein.

V. Nitra-Alkaloide (H ersetzt durch $N\ O$) Nitra-Harmalin (jezt Harmalin), Binitra-Theobromin (Theobromin).

Wenn es möglich, den H auch durch $N\ O_5$ zu ersetzen, so liesse sich noch eine 6te Klasse aufstellen:

VI. Nitru-Alkaloide (H ersetzt durch $N\ O_5$).

Hieher würde gehören Nitru-Jervin (unser jetziges Jervin).

B. Basen mit sauerstoffhaltigem Radicale.

Hieher möchten die übrigen Alkaloide zu rechnen sein, als Morphium, Codein, Narcotin, u. s. w. und Fresenius schlägt für dieselben kurzweg die Bezeichnung einfache Alkaloide vor. Eine weitere Eintheilung derselben kann aber mit Möglichkeit nicht ausgesprochen werden, da alle Anhaltspunkte der Analogie mangeln, und eine Menge von Möglichkeiten, welche zuletzt zu zwecklosen Träumereien führen könnten, Platz greifen; auch dürften die zweifelhaften empirischen Formeln, welche Fresenius vorschlägt, erst durch Analysen bewahrheitet, und die Richtigkeit der Hypothesen durch neue und wiederholte Versuche zu prüfen sein. Diese Eintheilung leidet auch ferner an dem grossen und misslichen Uebelstande, dass Körper, welche naturgemäss in eine Reihe gehören, als Chinin, Cinchonin durch die destruktiv-analytische Tendenz dieser Eintheilung auseinander gerissen werden, mit einem Worte, sie ist nicht praktisch. Genial ist aber diese Eintheilung auf alle Fälle, sie gewährt tiefere Blicke in die inneren Constitutionen und in das Wesen der organischen Basen, und als Vortheile seiner Anschauungsweise führt der geistvolle Aufsteller der erwähnten Hypothesen folgende auf:

1) es erklärt sich, wesshalb die Sättigungscapacität der Alkaloide unabhängig ist von ihrem Sauerstoff,

2) und auch von ihrem Stickstoffgehalt,

3) wir erhalten Aufschluss, wesshalb die Alkaloide beim Kochen mit Kalilauge weder Ammoniak entwickeln, noch bei der Zerstörung durch Salpetersäure salpetersaures Ammoniak geben,

4) erhalten wir über die Sättigungscapacität der organischen Basen ein festes Gesetz, und dieses Gesetz heisst einfach: die Sättigungscapacität der Alkaloide wird ganz einfach von dem nicht in Form einer Sauerstoffverbindung ($N O_4$, $N O_3$ u. s. w.) in ihnen enthaltenen Stickstoff bedingt, und zwar nimmt dasjenige Gewicht des Alkaloids, welches 1 Aeq. solchen Stickstoffes enthält, ein Aeq. einer einbasischen Säure (Wasserstoffsäure oder Hydrat einer Sauerstoffsäure) bei Bildung von neutralen Salzen auf,

5) sind nach diesem Geseze die von Liebig als basische und als saure bezeichneten Chinin- und Cinchoninsalze neutral, welches eine besser übereinstimmende Betrachtungsweise der Eigenschaften und Bildung der genannten Salze gewährt. Es ist bekannte Thatsache, dass die organischen Salzbasen nur mit Wasserstoffsäuren oder den Hydraten der Sauerstoffsäuren Verbindungen zu Salzen eingehen, oder, was mit dem letzteren identisch ist, dass in den Sauerstoffsalzen stets ein zur Constitution gehöriges Aequivalent Wasser enthalten ist; es erhellt daraus, dass die Alkaloide schlechterdings nicht den Sauerstoffbasen zuzuzählen sind, dass sie nur dazu werden, wenn Wasser zutritt. Wenn man nun das Ammoniak als Prototyp der Alkaloide betrachtet, und in demselben ein Radical z. B. ($N H_2$) H oder (H_3) N anzunehmen berechtigt ist, so steht ein Gleiches gewiss auch bei den organischen Salzbasen frei, seien auch solche Annahmen willkührliche und der Stützen entbehrende Hypothesen. Mag man nun Ammoniak und Alkaloide betrachten, wie man wolle, so viel scheint gewiss, dass man in ihren Salzen andere Radicale, als in den Verbindungen selbst, anzunehmen hat, Radicale, deren Entstehung durch Zutritt des Wasserstoffes zu den Elementen des Ammoniaks oder Alkaloids bedingt ist, und wir können uns dann in genauerer logischer Folgerung, wie dieses Regnault schon vorgeschlagen hat, ein Chlor-Morphium eben so gut, als ein Chlor-Ammonium, denken.

Redtenbacher nimmt an, dass das Piperin aus Anilin und einer eigenthümlichen organischen Basis zusammengesetzt sei, auch bei dem Narcotin und Cotarnin soll ein ähnliches Verhältniss in der chemischen Zusammensetzung obwalten, demgemäss würden wir zu der Annahme berechtigt sein, dass das Anilin, eben so wie das Ammoniak, gepaarte Verbindungen zu erzeugen fähig sei. Es dürften also manche organische Basen, vorzugsweise diejenigen, welche aus

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt sind, weder als Ammoniak- noch als Amidverbindungen zu betrachten sein, sondern wir könnten mit einiger Wahrscheinlichkeit in denselben eine Anzahl eigenthümlicher Wasserstoffbasen, welche in ihren Verbindungen den Ammoniak- und Amidverbindungen analoges Verhalten zeigen, annehmen. Es versteht sich jedoch, dass die Existenz dieser Basen bis jetzt nicht mit Bestimmtheit angenommen, sondern nur gemuthmaasst werden kann. Mit diesen basischen Verbindungen, wenn wir sie im isolirten Zustande dargestellt hätten, würden dann die organischen Körper als Paarlinge zusammentreten, und mit denselben eine Reihe neuer organischer Basen zu erzeugen im Stande sein. Es würde sich dieser Ansicht nach das Anilin wie das Ammoniak, nicht nur im freien Zustande, sondern auch in seiner Verbindung mit Säuren verhalten.

Berzelius hat, um den elektropositven Charakter der Alkaloide zu bezeichnen, den Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennungen derselben mit dem daneben gesetzten Zeichen der + Electricität für die chemische Schriftsprache vorgeschlagen, welcher Vorschlag ziemlich allgemeinen Anklang gefunden hat. $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ bedeckt ein At. Chinin, $\overset{+}{\mathrm{Ci}}$ ein At. Cinchonin, $\overset{+}{\mathrm{Mo}}$ ein At. Morphium, $\overset{+}{\mathrm{St}}$ ein At. Strychnin, $\overset{+}{\mathrm{Cd}}$ ein At. Codein, $\overset{+}{\mathrm{Br}}$ ein At. Brucin, $\overset{+}{\mathrm{Co}}$ ein At. Coniin u. s. w. Man sieht hieraus, dass für den Fall, wenn die beiden ersten Buchstaben zweier Alkaloide gleich sind, zu den Anfangsbuchstaben die ersten ungleichen Buchstaben hinzugesetzt sind.

Merkwürdig ist das Verhalten der Alkaloide gegen das polarisirte Licht. Nach den von Bouchardat hierüber angestellten Versuchen drehen die meisten derselben das polarisirte Licht nach links, eine Eigenschaft, welche auch die Salze derselben, obschon in einem nicht so hohen Grade zu besitzen scheinen, nur das Cinchonin soll eine Ausnahme von dieser Regel machen. Das Strychnin soll das polarisirte Licht gerade noch einmal so weit, als das Brucin, abzulenken im Stande sein. Freies Narcotin soll das Licht nach links, die Narcotinsalze aber dasselbe nach rechts drehen, Piperin und Harnstoff verhalten sich indifferent. Laurent giebt an, dass sämmtliche nicht natürlich vorkommende, sondern durch die Kunst erzeugte Alkaloide wie z. B. Anilin u. s. w. ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht seien, währenddem z. B. das Nicotin eine Abweichung von 93°,5 hervorzubringen im Stande sein soll.

Die Alkaloide, namentlich die sauerstoffhaltigen, kommen meistens im festen und krystallinischen, seltener im tropfbarflüssigen Zustande

vor. Die tropfbarflüssigen, sauerstofffreien sind meistens flüchtig, und können bei abgehaltener Luft, am sichersten in einem Strome von Wasserstoffgas, überdestillirt werden. Es bewährt sich hierbei das, auch schon bei unorganischen Körpern betrachtete, höchst merkwürdige Verhalten der Körper, nämlich, dass ihr Sauerstoffgehalt in directer Beziehung zu ihrer Flüchtigkeit steht, die Verbindungen sind um so weniger flüchtig, je grösser ihr Gehalt an Sauerstoff ist. Die festen Sauerstoff- und Schwefelhaltigen Alkaloide hingegen erleiden durch die Wärme Zersetzung, bei der trockenen Destillation geben sie, ausser den gewöhnlichen Zersetzungsprodukten der Planzenkörper, kohlensaures Ammoniak und hinterlassen eine beträchtliche Menge Kohle, unter Luftzutritt erhitzt verbrennen sie in reinem Zustande völlig, ohne hierbei einen Rückstand zu lassen. Die organischen Basen zeigen meistens, sowohl im freien Zustande, als auch in ihren Salzverbindungen, einen unerträglich bitteren und unangenehmen Geschmack, nur einige Alkaloide sind geschmacklos; die festen organischen Basen sind in reinem Zustande geruchlos, währenddem die tropfbarflüssigen meistens wie z. B. Coniin und Nicotin durch einen eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet sind. Die nicht flüchtigen Alkaloide sind an der Luft unveränderlich, während die flüchtigen durch den Sauerstoffgehalt derselben zersetzt und verharzt werden, wobei sich zu gleicher Zeit Ammoniak erzeugt. Was die alkalischen Eigenschaften der Alkaloide anbelangt, so sind dieselben sehr verschieden. Die stärkeren als z. B. Strychnin, Brucin, Chinin u. s. w. schlagen grösstentheils die Oxyde der schwereren Metalle nieder, stellen die blaue Farbe des gerötheten Lacmuspapieres wieder her, grünen den Veilchensyrup, so dass sie auch hierin den Alkalien gleich stehen. Die Alkaloide bilden mit den Säuren meistens vollkommen neutrale Salze, doch erzeugen sie bisweilen auch Salze mit 2 M. G. Säure. Basische Salze derselben sind noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Die Alkaloidsalze sind grösstentheils krystallisirbar, bilden jedoch bisweilen auch nur gummiähnliche Massen, manche fallen als unlösliche, jedoch meistens in überschüssiger Säure lösliche Flocken nieder. Die Salze sehr vieler organischer Basen (nämlich die des Aconitins, Atropins, Brucins, Chinins, Cinchonins, Codeins, Coniins, Delphinins, Emetins, Morphiums, Narcotins, Strychnins und Veratrins werden nach O. Henry aus den neutralen Lösungen durch Gerbsäure in weissen Flocken niedergeschlagen. Dieser Niederschlag ist doppelt gerbsaures Alkaloid, und verhält sich, was Farbe und chemische Eigenschaften anbelangt, bei den einzelnen fällbaren Basen so gleich, dass durchaus kein Unterschied in den allgemeinen Charakteren wahrzunehmen ist. Den Eigenschaften der reinen Gerbsäure analog geht dieser

Niederschlag in kurzer Zeit durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in grösstentheils lösliches gallussaures Salz über; im getrockneten Zustande sind diese Niederschläge spröde und pulverförmig, in gelinder Hitze zu einer harzähnlichen, perlmutterartig glänzenden, weichen Masse schmelzbar, in Alkohol und in geringer Menge auch in Aether löslich. Die Lösung zeigt einen mehr adstringirenden, als wie bittern Geschmack, und lässt nach dem Verdampfen eine unkrystallinische Masse zurück. Auch einige Säuren sind im Stande, diesen Niederschlag aufzulösen, kaltes Wasser ist ohne merkbare Einwirkung auf denselben, dagegen siedendes ziemlich viel davon löst, beim Erkalten scheidet sich jedoch der gelöste als eine harzähnliche, auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Masse ab. Die Hydrate der Erd- und Metalloxyde zerlegen diese doppelt gerbsauren Alkaloide, und die ausgeschiedene Basis kann durch Alkohol ausgezogen werden. Eine Lösung der thierischen Gallerte bewirkt gleichfalls Zersetzung, jedoch nicht so vollständig, dass die Basen in einem reinen und krystallisirten Zustande erhalten werden können. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass Gallusextract nicht sämmtliche hier genannte 13 organische Basen niederschlägt, nur durch einen Gallusaufguss werden die hier angegebenen Reactionen sämmtlich zu Wege gebracht.

Manche organische Salzbasen, sowie auch die Salze derselben, erleiden durch Chlor bei Gegenwart von Wasser merkwürdige Veränderungen, während dem auf einzelne derselben, wie z. B. das Veratrin dadurch keine Einwirkung erfolgt. Wirkt Chlor auf eine freie organische Base, so erzeugt sich Salzsäure, welche mit dem Alkaloid ein lösliches salzsaures Salz bildet, weiter einströmende Mengen von Chlorgas wirken zersetzend auf dasselbe ein. Wenn man nach Lepage 10 Centigr. einer organischen Basis in 40 Gramm destillirten Wassers, welchem einige Tropfen Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff hinzugefügt sind, löst, und 10 Minuten einen Strom von Chlorgas durch die Flüssigkeit treibt, so erfolgt beim Strychnin und den Salzen desselben keine Färbung, aber nach etwa 5 Minuten ein milchiger Niederschlag, welcher so lange zunimmt, als die Lösung noch Strychnin enthält. Da dieser Chlor und Stickstoff enthaltende Niederschlag auch in sehr verdünnten Flüssigkeiten, welche $^1/_{800}$ Strychnin enthalten, entsteht, so kann das Chlor als ein Reagens auf Strychnin Anwendung finden. Brucin und Brucinsalze werden durch Einleiten von Chlorgas gelb, blassroth und blutroth gefärbt, nach einiger Zeit verschwindet aber die Färbung einigermaassen, und die Flüssigkeit behält bloss einen Schein in das Gelbe. Da, wo Strychnin und Brucin gemeinschaftlich auftreten, ist der durch das Chlorgas veranlasste Niederschlag gelb oder roth. Die Annahme von Fuss, nach welcher

das Brucin als eine Verbindung von Strychnin und einem Harze zu betrachten ist, verliert dem Angeführten gemäss fast alle Wahrscheinlichkeit. Chinin und Cinchonin, so wie die Salze derselben, werden nach Lepage durch Einwirkung des Chlorgases nicht vermindert, nach Andern werden sie dadurch gelb, rosenroth und violett gefärbt, es soll ein rother, harzähnlicher Körper dadurch entstehen, der an der Luft sich bräunlich färben, und in einen harten, pulverförmigen Zustand übergehen soll. Nach Angaben von Brandes soll in einer mit Chlorgas gesättigten, und hierauf mit Ammoniak übersättigten Lösung des schwefelsauren Chinins grasgrüne Färbung und ein körniger chlorfreier (?) Niederschlag von derselben Farbe entstehen. Die Flüssigkeit soll an der Luft braune Farbe annehmen, und beim Verdampfen einen in Alkohol mit rother Farbe löslichen Niederschlag geben. Morphiumsalze werden nach Pelletier durch Einwirkung des Chlorgases orange, dann blutroth gefärbt, später wird ein gelber Niederschlag aus ihnen gefällt. Narcotin wird nach demselben Chemiker durch Chlorgas roth gefärbt, und hierauf braun gefällt. Beim Waschen nimmt letzterer Niederschlag eine grüne Farbe an. Emetin nimmt durch Einwirkung des Chlorgases bleibende safrangelbe Färbung an.

Pelletier hat das Verhalten mehrerer organischer Basen, namentlich des Chinins, Cinchonins, Morphiums, Strychnins und Brucins gegen eine geistige Lösung des Jods erforscht; es entstehen meistens durch dieses Reagens braunrothe Niederschläge, welche nach Pelletier aus Jod und der organischen Basis bestehen, jedoch wahrscheinlich auch noch jodwasserstoffsaures Salz enthalten dürften. Liebig erklärt dieselben gleichfalls für Jodverbindungen. Beim Erhitzen mit Säuren erleiden sie eine Zersetzung, Jod entwickelt sich, und die Säure enthält das Alkaloid im unveränderten Zustande gelöst. Werden die genannten Niederschläge mit Kali oder Natron in Berührung gebracht, so erzeugen sich Jodkalium und Jodnatrium, mit salpetersaurem Silberoxyd geben sie gelbes Jodsilber und das salpetersaure Salz der Basen. Unermittelt ist es, welche Rolle der Sauerstoff des Kalis, Natrons oder Silberoxyds bei diesen Processen spielt.

Zwei Theile Chinin oder Cinchonin und ein Theil Jod in erwärmtem Alkohol gelöst, und dem Erkalten überlassen, geben klare, braune Flüssigkeiten. Beim Verdampfen dieser Flüssigkeit werden zuerst safranfarbige Krystallchen einer Jodverbindung, später die jodwasserstoffsauren Salze der genannten organischen Basen ausgeschieden.

Strychnin, unter gleichen Bedingungen der Einwirkung von Jod und Alkohol ausgesetzt, gibt gelbe, dem Musivgold ähnliche Krystallschuppen, und später lässt die zurückbleibende Flüssigkeit jodwasser-

stoffsaures Strychnin anschiessen. Brucin, auf gleiche Weise behandelt, bildet einen pomeranzenfarbenen Niederschlag, bei überschüssigem Jod ist derselbe dunkler und von mehr harzähnlicher Beschaffenheit. Das Verhalten des Morphiums gegen Jod ist von dem der genannten Basen verschieden, es erzeugt sich nämlich neben jodwasserstoffsaurem Morphium ein brauner, morphinfreier Körper. Ob mit diesen, von Pelletier beschriebenen Verbindungen diejenigen Niederschläge, welche Bouchardat auf Zusatz von Doppelt-Jodkalium in den Lösungen der Alkaloidsalze erhielt, von ein und derselben Beschaffenheit sind, bleibt noch näher zu ermitteln. Diese Niederschläge sind gefärbt, von krystallinischer Beschaffenheit, in Wasser unlöslich und zum Theil in Alkohol löslich. Sowohl die Farbe, als auch die Krystallgestalt dieser Verbindungen sind natürlich bei den verschiedenen Alkaloidsalzen verschieden. Bouchardat erklärt sie für Verbindungen von 1 At. Salz + 1—2 At. Jod, es sind demgemäss Gemenge mehrerer bestimmter Verbindungen, welche durch Krystallisation von einander geschieden werden können. Wenn man diese Verbindungen mit Wasser und Zink erhitzt, so bildet sich Jodzink + jodwasserstoffsaures Alkaloid, eine in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindung, ein förmliches Doppelsalz. Eisen zeigt ähnliches Verhalten, wie das Zink. Kali soll mit diesen Verbindungen Jodkalium erzeugen, und der Sauerstoff des Kalis mit einem Theil der organischen Basis eine neue, in Wasser lösliche Salzbase bilden, ein anderer Theil der organischen Basis soll hierbei jedoch im unveränderten Zustande bleiben. Jodsäure bringt in den gelösten jodwasserstoffsauren Alkaloidsalzen gefärbte Niederschläge hervor, wobei zu gleicher Zeit ein Antheil Jod frei wird; aus dem so eben Mitgetheilten erklärt sich dieses Verhalten der Jodsäure. Eine Lösung des Broms in Alkohol schlägt die Alkaloide mit gelber Farbe nieder. Beim anhaltenden Kochen mit conc. überschüssiger Salpetersäure werden die Alkaloide unter gleichzeitiger Bildung von Kleesäure zerstört, die zurückbleibende Flüssigkeit ist in der Regel gefärbt, und enthält kein Ammoniak, verdünnte Salpetersäure bewirkt bei einigen derselben charakteristische Farbenveränderung. Brucin und dessen Salze (nicht aber Strychnin) wird durch dieselbe blutroth, Morphium rosenroth gefärbt. Dieses Verhalten gibt zu gleicher Zeit ein Mittel ab, das Strychnin auf einen Gehalt von Brucin zu prüfen. Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zu der Salpetersäure schwächt nach Lebert diese Reaction bedeutend. Aehnliche Wirkungen wie die Salpetersäure zeigen die Chlorsäure, Jodsäure, Chromsäure und Hyperoxyde auf die Alkaloide. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt dieselben gleich den übrigen organischen Körpern. Von tropf-

barflüssiger Aetzlauge werden einzelne Alkaloide, wie z. B. das Morphium, gelöst, sonst ist eben nichts Besonderes von der gegenseitigen Einwirkung beider Körper auf einander bekannt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat jedoch erleiden die organiscden Basen totale Zersetzung, und werden unter Entwickelung von Ammoniakgas zerstört. Chinin löst sich in erwärmtem Ammoniak auf. Mit Quecksilbersublimat geben die salzsauren Salze der Alkaloide Doppelsalze, welche zum grössten Theile in Wasser schwer löslich sind.

Mit Platinchlorid geben die salzsauren Salze sämmtlicher, uns bis jetzt bekannten Alkaloide wasserfreie Doppelsalze. Die grösste Anzahl derselben ist in Wasser unlöslich, von gelber Farbe und krystallinischer Beschaffenheit, einzelne derselben, wie z. B. die des Morphiums und Nicotins, sind schwer löslich, noch andere, wie z. B. das salzsaure Platin-Coniin sind in Wasser leicht löslich. Da es mit mannichfaltigen Schwierigkeiten verknüpft ist, die Alkaloide in einer, zur Bestimmung ihrer Atomgewichte geeigneten Form zu erhalten, und sie, wie eben bemerkt, sämmtlich mit dem Platinsalze Doppelsalze bilden, so bedient man sich des letzteren, um das Atomgewicht der organischen Basen zu bestimmen. Diejenige Menge organischer Basis, welche sich in dem Doppelsalze mit ein Atom Platin vereinigt findet, wird als ein Atom angesehen. Aus derjenigen Menge des Platins, welche nach dem Glühen der erwähnten Doppelsalze zurückbleibt, berechnet man dergestalt das Atomgewicht des Salzes, dass man, wenn man ein At. Platinchlorid abgezogen hat, das Atomgewicht des wasserfreien salzsauren Salzes übrig behält.

Manche der organischen Basen werden durch doppelt kohlensaures Kali niedergeschlagen. Setzt man zu den Lösungen einzelner derselben vorher etwas Weinsteinsäure, so wird nach Oppermann's Angabe diese Fällung verhindert; hierher gehören die Salze des Brucins, Chinins und Morphiums. Die Cinchonin-, Narcotin- und Strychninsalze werden jedoch durch doppelt kohlensaures Kali auch bei einem vorherigen Zusatz von Weinsteinsäure gefällt.

Eine Lösung der Pikrinsäure in Alkohol schlägt die weingeistigen Lösungen mancher Alkaloide nieder. Chinin, Cinchonin, Oxyacanthin werden reichlich hellgelb gefällt, die Chinin- und Cinchonin-Niederschläge sind weder in Salpetersäure noch Schwefelsäure löslich; Brucin wird dunkelgelb, Strychnin etwas heller, als das eben genannte, gefällt, beide Niederschläge lösen sich leicht in Salpetersäure, und zwar ersterer mit blutrother Farbe; Codein gibt mit Pikrinsäure nur eine unbedeutende Fällung. Coniin, Emetin, Morphium, Narcotin, Solanin und Veratrin erleiden dadurch keine Veränderung. Nach Lepage werden die Lösungen mehrerer Alkaloide, welche mit

einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt sind, durch Rhodankalium gefällt. Dasselbe reagirt nämlich auf Brucin, Chinin, Cinchonin, Emetin, Strychnin und Veratrin; Morphium und Narcotin erleiden keine Veränderung. Brucin wird nach 12, bisweilen aber erst nach 36 Stunden weiss und körnig gefällt, beim Umrühren jedoch erzeugt sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Chinin wird etwa in gleicher Zeit grünlich gelb und nadelförmig gefällt. Cinchonin wird beim Umrühren schuppig krystallinisch, etwa wie essigsaures Quecksilberoxydul, niedergeschlagen, in der Ruhe tritt jedoch bisweilen gar keine Reaction ein. Emetin wird pulverförmig, im Ueberschuss löslich gefällt, und eben so verhält sich Veratrin. Strychnin lässt nach und nach ansehnliche, krystallinische Nadeln ablagern, beim Umrühren erzeugt sich sogleich eine krystallinisch-pulverförmige Fällung. Anderweitige Reagentien auf Alkaloide, ausser den genannten, sind reine und einfach kohlensaure Alkalien, phosphorsaures Natron, Goldchlorid u. s. w. und wird das Verhalten derselben, so weit dieses wesentlich und überhaupt erforscht ist, bei der Beschreibung der einzelnen organischen Basen angeführt werden.

Was die Eintheilung der Alkaloide anbelangt, so dürfte dieselbe weder nach der Ammoniak- noch Amidtheorie, weder nach der Hofmann'schen noch Fresenius'schen Hypothese dermalen schon vollständig und consequent durchzuführen sein. Vielleicht glückt dieses in der Zukunft.

Man hat die Alkaloide wohl früher nach ihren Wirkungen auf den thierischen Organismus in narcotisch wirkende (Coniin, Nicotin, Hyoscyamin), in rein bittere (Chinin und Cinchonin) und in scharfe giftige (Brucin, Strychnin, Veratrin, Sabadillin) eingetheilt, welche Klassification jedoch Vieles zu wünschen übrig lässt, zumal da die Wirkungen vieler, namentlich der neu entdeckten organischen Basen, durchaus noch nicht genau erforscht sind, und die Wirkung mancher derselben überhaupt sowohl eine narcotische, als auch eine scharf giftige genannt werden kann. Auch erscheint diese Eintheilung, vom eigentlich wissenschaftlichen Standpunkte betrachtet, absurd, unlogisch und durchaus unzeitgemäss.

Kurzweg könnte man die Alkaloide auch wohl in natürliche und künstliche abtheilen, wäre aber alsdann genöthigt bei jeder dieser Hauptgruppen eine zahlreiche Menge von Nebengruppen anzunehmen.

Zweckmässiger, wenigstens am naturgemässesten, ist diejenige Eintheilung der Alkaloide, welche sich theilweise auf ihre chemische Zusammensetzung, namentlich darauf, ob sie sauerstoffhaltig oder sauerstofffrei sind, theilweise auf ihre Entstehung aus andern Körpern, mit Berücksichtigung ihres Aggregatzustandes, gründet. Es möchte

dieses die einzige, dermalen logisch durchzuführende, nach einem sogenannten gemischten Systeme aufgestellte Eintheilung sein.

Wir hätten nach diesem Systeme 4 Hauptabtheilungen der Alkaloide anzunehmen:

1) Sauerstofffreie, flüchtige, tropfbar flüssige, theils aber auch feste organische Basen.
2) Aus dem Senföl entstehende Basen.
3) Basen, welche sich durch Einwirkung von Schwefel- und Selen-Wasserstoff auf das Aldehyd-Ammoniak erzeugen.
4) Sauerstoffhaltige Basen, welche sich in den einzelnen Pflanzen-Familien bereits fertig gebildet vorfinden, in fester Gestalt darstellbar und entweder gar nicht oder nur zum Theil flüchtig sind. Je nachdem sie sich in den einzelnen Pflanzen-Familien vorfinden, kann man in dieser Hauptabtheilung Unterabtheilungen aufstellen.

Zu den Alkaloiden überhaupt würden allenfalls noch der Harnstoff und einige andere Körper zu zählen sein, welche, in keine dieser Abtheilungen passend, nur von einigen Chemikern zu den organischen Basen gerechnet werden. Gründe, welche gegen die Zuzählung derselben zu den organischen Basen sprechen, sind bereits am geeigneten Orte angeführt worden.

Wir wollen mit der Betrachtung dieser vereinzelt stehenden Körper beginnen. Es gehören hieher:

Harnstoff (Urea, Urée).

Formel $C_2 + N_2 + H_4 + O_2$.

2 At. C	=	150,0
2 „ N	=	350,0
4 „ H	=	50,0
2 „ O	=	200,0
1 At. Harnstoff	=	750,0 (Liebig und Wöhler).

Dumas erklärt den Harnstoff für die zweite Verbindung von Kohlenoxyd und Amid, und zwar mit doppelt so viel Amid als das Oxamid enthält. Die Dumas'sche rationelle Formel $= C_2\ O_2 + N_2\ H_4$. Will man den Harnstoff als eine gepaarte Base, als einen Paarling aus Urenoxyd + Ammoniak betrachten, so erhält er die Formel $N\ H_3$, $(N\ C_2\ H\ O_2)$. Auch Prout und Bérard haben Analysen des Harnstoffs geliefert.

Der Harnstoff wurde zuerst von Bruikshank bemerkt, von Rouelle entdeckt, später von Prout, Fourcroy und Vauquelin genauer nachgewiesen. Wöhler erzeugte ihn 1828 zuerst künstlich durch Umsetzung des cyansauren Ammoniaks. Untersuch-

ungen über die Verbindungen des Harnstoffes, so wie Bereicherungen der Literatur desselben haben wir Berzelius, Marchand, Fehling, Lecanu, Lehmann, Werther, Erdmann, Pelouze und Heintz zu verdanken. Die Producte, welche bei der trockenen Destillation des Harnstoffs erzeugt werden, hat Liebig in Gemeinschaft mit Wöhler untersucht, und von Regnault ist es nachgewiesen worden, dass sich der Harnstoff, was seine Verbindungen mit Säuren anbelangt, wie das Ammoniak, verhält.

Der Harnstoff ist hauptsächlich Bestandtheil des Harns der Säugethiere (der Harn enthält 2,672 bis 3,291 desselben in 100 Theilen nach Lehmann), und das stickstoffreichste Absonderungsproduct derselben; in dem Harn der Thiere der übrigen Thierklassen ist harnsaures Ammoniak vorherrschend. Die Annahme von Cap und Henry, dass der Harnstoff als milchsaurer Harnstoff (1 Aeq. Harnstoff + 1 Aeq. wasserfreier Milchsäure) enthalten sei, ist falsch, da Pelouze und später noch genauer Lecanu nachgewiesen haben, dass ein milchsaurer Harnstoff überhaupt nicht existirt; weder durch directe Zusammensetzung noch durch doppelte Zersetzung des milchsauren Kalkes mit kleesaurem Harnstoff kann eine derartige Verbindung erhalten werden. In neuerer Zeit (1846) ist durch Wöhler der Harnstoff als Bestandtheil des Fruchtwassers gesunder Personen erkannt worden. Harnstoff findet sich auch im Blute vor, wenn die Absonderung des Harns aus den Nieren verhindert ist, wie z. B. in der Cholera. Auch ist in neuester Zeit Harnstoff als Bestandtheil des Ochsenblutes von Verdeil und Dollfus nachgewiesen worden. Selbst in dem aus dem Magen bei Harnverhaltung Ausgebrochenen hat man Harnstoff gefunden. Marchand hat die Gegenwart des Harnstoffs in Flüssigkeiten dargethan, die sich an verschiedenen Stellen des Körpers bei der Wassersucht ansammeln. Auch in dem *humor vitreus* des Auges findet sich nach Millon Harnstoff. Künstlich wird der Harnstoff nicht nur, wie schon bemerkt, aus cyansaurem Ammoniak, sondern auch durch Einwirkung oxydirender Körper auf Harnsäure, Alloxantin und Alloxan erhalten. Kodweiss beobachtete z. B. die Erzeugung von Harnstoff bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure. Harnstoff und Schwefelcyanammonium sind nach Gladstone Zersetzungsproducte des knallsauren Kupferoxyd-Ammoniaks mittelst Schwefelwasserstoff. Während des *diabetes mellitus* ist der Harnstoff aus dem Harn verschwunden, und darin durch Traubenzucker vertreten, obschon nach Barruel dem Aeltern selbst während dieser Krankheit der Harnstoff niemals gänzlich aus dem Urin verschwinden soll. Die Auffindung des Harnstoffs in dem Blute ist nach der Angabe vieler Chemiker, namentlich nach Marchand,

wegen der eigenthümlichen Gerinnung des Eiweissstoffes, wenn auch nicht geradezu unmöglich gemacht, doch wenigstens sehr erschwert. Das Vorkommen des Harnstoffes in dem gesunden Blute ist nach Marchand, wenn auch nicht durch directe Versuche nachgewiesen, doch wenigstens sehr wahrscheinlich, eben so ist nach dem eben genannten Chemiker mit ziemlicher Gewissheit anzunehmen, dass der Harnstoff aus der schon gebildeten, lebenden Thiersubstanz, nicht aber aus stickstoffhaltigen, nicht assimilirten Theilen der Nahrungsmittel gebildet werde. Diese Annahme erhält dadurch eine starke Stütze, dass Lassaigne in dem Harn eines Verrückten, welcher 18 Tage gefastet hatte, Harnstoff nachwies.

Darstellungs-Methoden: Frischer Harn wird bei gelinder, den Siedepunkt nicht erreichender Wärme verdampft, herausgenommen, kleine Proben der vollkommen erkalteten Flüssigkeit mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht versetzt, und darauf geachtet, ob durch die Säure die Masse zu einem dicken, krystallinischen Breie gerinnt. Die zu verwendende Salpetersäure muss durch Kochen von aller Untersalpetersäure befreit sein, weil letztere den Harnstoff schnell und mit Heftigkeit in Kohlensäure und Stickgas zerlegt. Erfolgt Gerinnung, so versetzt man das Ganze mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure, wobei sich unreiner salpetersaurer Harnstoff in krystallinischer Gestalt absondert. Zweckmässig ist es, während diese Absonderung Statt findet, das Gefäss in Eis abzukühlen, und die Krystalle zum Abtropfen einige Stunden auf ein Filter zu bringen. Um den so erhaltenen unreinen salpetersauren Harnstoff zu reinigen, hat man ihn mit verdünnter Salpetersäure abzuwaschen, zwischen Löschpapier stark auszupressen, bei gelinder Wärme sorgfältig, am besten auf trockenen Ziegelsteinen ausgebreitet, zu trocknen, hierauf in kochendem Wasser zu lösen, mit frisch geglühter Blutkohle zu entfärben, und krystallisiren zu lassen. Man erhält auf diese Weise farblose Krystalle von salpetersaurem Harnstoff. Diese löst man wiederum, neutralisirt genau mit kohlensaurem Baryt, und dampft im Wasserbade ab. Anfänglich schiessen Krystalle von salpetersaurem Baryt, später von Harnstoff an. Letztere sind durch wiederholtes Lösen in kaltem Alkohol von 0,82 vollständig von salpetersaurem Baryt zu trennen, nach dem Verdampfen des Alkohols bleiben Krystalle von reinem Harnstoff zurück (Wöhler). Siedhitze muss bei dem Verdampfen des frischen Harnes desshalb vermieden werden, weil die Salpetersäure die im Harn enthaltenen Chlormetalle sonst zersetzen, Königswasser bilden, und letztere neben Salzsäure als Zersetzungs-Producte des Harnstoffs Kohlensäure und Stickgas geben würde. Auch kann man, wenn man will, den in Alkohol gelösten salpetersauren Harnstoff durch kohlen-

saures Kali zersetzen, und, dem Wesentlichen nach, wie bereits angegeben, verfahren (Cap und Henry). Jedoch erhält der auf diese Weise dargestellte Harnstoff meistens salpetersaures Kali. Eben so ist die Anwendung des kohlensauren Bleioxyds zur Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs statthaft (Proust).

Bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade so weit wie möglich verdampfter Harn wird mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen, und man löst, nachdem man den Alkohol im Wasserbade abdestillirt hat, den Rückstand in Wasser, entfärbt die Lösung durch Digestion mit wenig Blutkohle, und filtrirt ab. Die klare Lösung wird so lange mit einer heissen Lösung von Kleesäure bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur versetzt, als sich beim Erkalten noch farblose Krystalle von kleesaurem Harnstoff absondern. Wird die Temperatur hierbei zu sehr gesteigert, so nimmt die Flüssigkeit tiefbraune Farbe und unangenehmen Geruch an, und der kleesaure Harnstoff schiesst in rothen, bisweilen auch in rothbraunen Krystallen an. Doch können dieselben durch Zusatz einer geringen Menge Blutlaugenkohle wiederum entfärbt werden. Die saure Mutterlauge liefert beim Verdunsten in gelinder Wärme noch mehr Krystalle. Fängt dieselbe an sich zu verdicken, und keinen sauren Geschmack mehr zu zeigen, so erhält man beim Erwärmen und abermaligen Versetzen mit Kleesäure noch eine weitere Ausbeute von kleesaurem Harnstoff. Der reine, in schneeweissen Krystallen anschiessende kleesaure Harnstoff wird abermals in kochendem Wasser gelöst, und die Kleesäure durch äusserst fein gepulverten kohlensauren Kalk als kleesaurer Kalk niedergeschlagen. Die filtrirte Lösung, eine geringe Menge einer Verbindung von kleesaurem Alkali mit Harnstoff bleibt ungelöst zurück, gibt beim Abdampfen Harnstoff in Krystallen, welcher durch Lösung in concentrirtem Alkohol vollkommen rein erhalten werden kann. (Berzelius).

Man leitet in ätzende Ammoniakflüssigkeit Cyansäurehydrat in Dampfgestalt bis zur vollständigen Sättigung, und verdampft; der Rückstand ist reiner Harnstoff. Schon bei dem gelinden Verdampfen der Flüssigkeit geht das cyansaure Ammoniak in Harnstoff über, ohne hiebei etwas von seinen Elementen aufzunehmen oder abzugeben. (Wöhler.)

Man zersetzt cyansaures Silberoxyd durch Salmiak oder cyansaures Bleioxyd durch reines oder kohlensaures Ammoniak, und erhält auf ähnliche Weise durch Umsetzen des cyansauren Ammoniaks Harnstoff.

Nach Henry versetzt man frischen Harn mit Bleiessig oder auch mit Bleioxydhydrat, filtrirt den Niederschlag ab, entfernt hierauf

das überschüssige Blei und die essigsauren Salze durch Schwefelsäure aus dem Filtrat, welches durch Digestion mit thierischer Kohle zu reinigen ist. Nach abermaligem Filtriren und raschem Verdampfen bis zur Syrupsdicke, nochmaligem Coliren und weiterem Verdampfen der Flüssigkeit erhält man unreinen Harnstoff in Krystallen. Henry behandelt diese Krystalle mit wenig kohlensaurem Natron, zieht durch Digestion mit Alkohol den Harnstoff aus, destillirt den Weingeist ab, und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren.

28 Th. wasserfreies Cyaneisenkalium werden nach sorgfältigem Austrocknen mit 14 Th. Manganhyperoxyd genau gemischt (Clemm nimmt auf 7 Th. wasserfreies Cyaneiseknalium 15 Th. Mennige und 3 Th. kohlensaures Kali), auf einem eisernen Blech, nicht etwa in einem Tiegel, durch Erwärmen über Kohlenfeuer von unten herauf bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, wobei von selbst eine Entzündung eintritt. Die Masse glimmt ruhig fort, man hat durch Auflockern mittelst eines eisernen Spatels das Zusammenbacken derselben zu verhüten, und durch die zutretende Luft das Verglimmen zu befördern. Nachdem dieser Process, wobei sich durch Oxydation vermittelst des Braunsteins oder der Mennige cyansaures Kali gebildet hat, vollendet ist, laugt man die verglimmte Masse mit kaltem Wasser aus, und löst in dem letzten Aussüssewasser $20^1/_2$ Theile schwefelsaures Ammoniak. Man vermischt dieses letzte Aussüssewasser mit den zuerst erhaltenen concentrirten Auslaugeflüssigkeiten, cyansaures Ammoniak bleibt gelöst, und es schiesst alsbald bei gehöriger Concentration ein Theil des erzeugten schwefelsauren Kalis aus der Lösung an. Durch weiteres Verdampfen an einem mässig warmen Orte, wo niemals Sieden eintreten kann, trennt man aus der Flüssigkeit die Reste des schwefelsauren Kalis von dem cyansauren Ammoniak, das schwefelsaure Kali muss in dem Verhältniss, wie es anschiesst, abgesondert werden. Ist dieses geschehen, so zieht man aus der zuletzt bis zur Trockne eingedampften rückständigen Masse vermittelst kochenden Alkohols von 80—90% den Harnstoff aus, welcher sich bei dem Verdampfen der Flüssigkeit in Krystallen absondert. Es sind diese Krystalle auf Druckpapier zu trocknen. 28 Theile des angewandten Blutlaugensalzes geben 7 Theile Harnstoff. (Liebig.) Clemm will nach der Liebig'schen Methode aus 7 Theilen wasserfreiem Blutlaugensalz 4—5 Theilen Harnstoff erhalten haben. Nach Wittstein zeigt die Lösung des cyansauren Kalis, welche man gleich anfänglich durch Behandlung der erhitzten Masse mit kaltem Wasser erhält, gelbe Farbe von unzersetztem Kaliumeisencyanür oder neu gebildetem Kaliumeisencyanid. Kommt schwefelsaures Ammoniak hinzu, so entstehen durch Wasserzerlegung schwefelsaures Kali, die Rolle des Kaliums aber in

den Doppel-Cyanüren wird durch Ammonium vertreten (Sauerstoff tritt an das Kalium zu Kali, Wasserstoff an das Ammoniak zu Ammonium). Wittstein entfernt das auf diese Weise entstandene Ammoniumeisencyanür durch Niederschlagen mit Eisenvitriol. Bei dem Glühen der Masse entsteht gleichfalls etwas mangansaures Kali, desshalb wird bald nach der Filtration aus der Flüssigkeit braunes Manganoxydhydrat niedergeschlagen. Etwas Mangan bleibt jedoch in der Lösung enthalten, wird aber, wenn vor dem Zusatz des Eisenvitriols abgeraucht wird, nach und nach als rothbraunes Cyaneisenmangan gefällt. Desshalb zeigt das auskrystallisirende Kalisulphat häufig eine röthliche Farbe.

Nach ältern Methoden erhält man Harnstoff, wenn man frischen Menschenharn, oder besser Harn von Löwen, Tiegern, Elephanten u. s. w., mit Vorsicht, ohne Siedhitze anzuwenden, zu der Dicke eines Extractes verdampft, hierauf mit absolutem Alkohol auszieht, diese Lösung abdampft, mit wenig Wasser auszieht, mit Thierkohle reinigt und nochmals verdampft. Man erhält so einen Harnstoff, welcher durch nochmaliges Lösen in Wasser und Krystallisation zwar einigermaassen gereinigt werden kann, jedoch ein bei Weitem unreineres Product ist, als der, nach den erst erwähnten Methoden dargestellte.

Der Harnstoff krystallisirt aus alkoholischen Lösungen meistens in sehr langen, seidenartig-glänzenden, farblos-durchsichtigen, plattgedrückten, vierseitigen Säulen ohne Endflächen, beim langsamen Verdampfen der Mutterlaugen erhält man zwar etwas gelb gefärbte, jedoch vollkommen ausgebildete quadratische Säulen mit Oktaëdern, bei welchen an der einen Seite die Säule von den Flächen des Oktaëders begränzt ist, während an der anderen Seite ausser der Fläche des Oktaëders noch die gerade Endfläche wahrzunehmen ist. (Werther.) Schöne Krystalle von Harnstoff erhält man jederzeit nur aus alkoholischen Lösungen. Der Harnstoff ist geruchlos, und besitzt in seiner wässerigen Lösung einen kühlenden, reizend-bitterlichen, salpeterähnlichen Geschmack, er ist an trockener Luft luftbeständig, an feuchter zerfliesslich. Er löst sich in gleichen Gewichtstheilen kalten und in jeder Menge kochenden Wassers, kalter Alkohol nimmt $^1/_4$ bis $^1/_5$, siedender die Hälfte seines Gewichts, Aether, so wie auch flüssige Oele, fast nichts von demselben auf. Bei der Lösung des Harnstoffs findet eine beträchtliche Erzeugung von Kälte Statt, seine Lösungen fühlen sich schlüpfrig an, und zeigen neutrales Verhalten. Sie werden durch Gallustinctur eben so wenig, als durch Metallsalze, gefällt. Das spec. Gewicht des Harnstoffs beträgt 1,35. Wird der Harnstoff bis zu 120° erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, weiter erhitzt

zerfällt er in Wasser, Ammoniak und Mellanurensäure, welche bei fortgesetztem Erhitzen in Cyanurensäure übergeht. Aber auch diese Säure setzt sich bei noch mehr gesteigerter Hitze in Cyansäurehydrat um, welche mit dem übergegangen Ammoniak wiederum Harnstoff bildet. Eine reine wässerige Lösung des Harnstoffs zersetzt sich erst nach geraumer Zeit in kohlensaures Ammoniak. Sind aber dieser Lösung anderweitige, indifferente, organische Körper, wie z. B. thierischer Schleim beigemischt, so beschleunigt sich diese Zersetzung, wie wir dieses z. B. bei der Fäulniss des Harnes wahrnehmen, bedeutend. Verdünnte Säuren und Alkalien äussern in der Kälte keine Einwirkung auf den Harnstoff, namentlich entbinden letztere kein Ammoniak aus denselben, in der Wärme jedoch bildet der Harnstoff durch die Einwirkung der eben genannten Agentien Wasser und kohlensaures Ammoniak. Ragsky, so wie Heintz, schlagen vor, auf dieses Verhalten quantitative Harn-Analysen zu gründen. Wird eine Lösung von Harnstoff mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Kali versetzt, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur dergestalt Zersetzung, dass Silberoxyd + Harnstoff niedergeschlagen wird, und salpetersaures Kali in der Flüssigkeit gelöst bleibt; wird aber die Lösung des Harnstoffs bis zu 50° erhitzt, so erzeugen sich durch Umsetzung desselben krystallisirtes cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak. Eine Lösung des Harnstoffs zerlegt sich mit essigsaurem Bleioxyd in essigsaures Ammoniak und kohlensaures Bleioxyd. Wird Harnstoff mit Untersalpetersäure versetzt, so bilden sich alsbald Stickgas und kohlensaures Gas, welche sich zu gleichen Raumtheilen entwickeln, und es erzeugt sich salpetersaures Ammoniak. Chlor zerlegt den Harnstoff in Salzsäure, Stickgas und Kohlensäure. Wird er mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen, oder wirkt concentrirte Schwefelsäure in der Wärme ein, so erfolgt bei dem Hinzutreten von 2 At. Wasser Zerlegung in Kohlensäure und Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Harnstoff.

Der Harnstoff zeigt zwar, wie schon bemerkt, keine basische Reaction, ist jedoch im Stande, mit mehreren Säuren ohne Zersetzung krystallinische, salzartige Verbindungen einzugehen, und zeigt hierbei das Verhalten einer gepaarten Basis oder eines mineralischen Alkalis. Doch ist seine Basicität sehr schwach, und es kann desshalb nicht in Erstaunen setzen, wenn er namentlich mit schwächern Säuren als z. B. Milchsäure, Harnsäure, Hippursäure, Hydrothionsäure keine Verbindungen einzugehen im Stande ist. Regnault gibt für die Verbindungen des Harnstoffs mit Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren folgende Formeln an:

$N H_3$ ($N C_2 H, O_2$, H O + Säure (für Sauerstoffsäuren).

$N H_3$ ($N C_2 H, O_2$ + Säure (für Wasserstoffsäuren).

Durch die Versuche von Regnault ist nämlich mit Bestimmtheit ermittelt worden, dass die Sauerstoffsalze des Harnstoffs ohne Ausnahme Wasser enthalten, während trockener Harnstoff und wasserfreier Chlorwasserstoff ein aus gleichen Aequivalenten bestehendes, wasserfreies Salz bilden. Der Harnstoff zeigt demgemäss hierin ein dem Ammoniak und organischen Salzbasen analoges Verhalten.

Unreiner salpetersaurer Harnstoff (von Cruikshank entdeckt). Wird frischer Harn mit Salpetersäure gefällt, so erhält man ihn als eine braune, perlmutterartig glänzende Verbindung, welche um so reiner ist, je weisser sie ist.

Reiner salpetersaurer Harnstoff ($N H_3$ ($N C_2 H, O_2$) H O, $N O_5$, Regnault, Heintz, Fehling und Schlieper). Nach Prouts Angabe soll auch ein wasserfreier salpetersaurer Harnstoff existiren, es bedarf jedoch diese, wenn auch nach Marchands weitern Versuchen nicht unwahrscheinliche Angabe dennoch der Bestätigung. Die Verbindung, deren Formel eben angegeben ist, wird erhalten. wenn reiner Harnstoff mit Salpetersäure gefällt wird. Sie bildet blendend weisse, sauer schmeckende, körnig krystallinische, in 8 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche, luftbeständige, breite, kaum durchscheinende, bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung stark an den Wänden des Gefässes herauf efflorescirende, in Salpetersäure schwer lösliche, und durch Kochen damit nicht zersetzbare Schuppen. Auf Platinblech rasch erhitzt verpufft der salpetersaure Harnstoff, und seine Lösung in Wasser erfolgt unter beträchtlicher Kälteentwicklung. Kleesäure schlägt aus der gesättigten Lösung kleesauren Harnstoff nieder. Bis zu 100° erfolgt, zersetzt sich der salpetersaure Harnstoff unter Entbindung von Kohlensäure und Stickgas, bei 140° liefert er nach Pelouze reichliche Menge von Kohlensäure und Stickgas, und zwar in dem Verhältniss von 2 der ersteren zu 1 des zweiten, der Rückstand enthält freien Harnstoff und salpetersaures Ammoniak. Wird die Erhitzung dieses in Wasser sehr leicht löslichen und zerfliesslichen Rückstandes noch weiter fortgesetzt, so zerfällt das salpetersaure Ammoniak in Stickoxydul und Wasser, und der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak. Ausserdem soll sich bei dieser Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs eine eigenthümliche, in kleinen, weissen oder graulich-weissen glänzenden Blättchen krystallisirende Säure bilden. Sie besitzt keinen deutlichen Geschmack, ist schwerlöslich in kaltem Wasser, röthet jedoch deutlich Lackmuspapier. Kali entwickelt aus derselben in der Wärme langsam Ammoniak, ihre Lösung fällt drittel-essigsaures

Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak reichlich. Muthmaassliche Zusammensetzung nach Pelouze C_2 H_6 N_4 O_4. Diese Säure ist nach Wiedemann's neuesten Untersuchungen jedoch nichts Anderes, als Cyanursäure. Ferner entsteht sowohl bei dem Erhitzen des reinen, als auch des salpetersauren Harnstoffs ein anderweitiges, eigenthümliches Zersetzungsproduct, das Biuret, welches, aus Alkohol wasserfrei krystallisirend, lange Blättchen bildet. Seine Entstehung aus dem Harnstoff erfolgt unter Austritt von Ammoniak, und Wiedemann stellt für das krystallisirte Biuret folgende Formel auf: C_4 H_5 N_3 O_4 + 2 aq.

Mehrere andere, namentlich saure Verbindungen des Harnstoffs mit der Salpetersäure, welche Marchand aufgefunden haben, und durch Fällung einer Lösung des salpetersauren Harnstoffs mit Salpetersäure erhalten haben will, konnten von Heintz und Fehling nicht dargestellt werden. Es ist allerdings nach den letzt genannten Chemikern Thatsache, dass gelöster salpetersaurer Harnstoff durch Salpetersäure gefällt wird, jedoch ist dieser Niederschlag von der 1 At. Säure enthaltenden Verbindung weder in chemischer Zusammensetzung, noch in den Eigenschaften verschieden. Auch beim Verdampfen von Harnstoff mit überschüssiger Salpetersäure konnte Heintz die Marchand'sche saure Verbindung nicht erhalten, und spricht demgemäss die wahrscheinliche Vermuthung aus, dass Marchand mit verunreinigten Substanzen gearbeitet habe.

Kleesaurer Harnstoff, entdeckt von Prout, Formel nach Regnault C_2 N_2 H_4 O_2 + C_2 O_3 + HO. Wenn man eine Harnstofflösung mit Kleesäure fällt, so erhält man lange, dünne, blätterige, durchscheinende, krystallinische Säulen und Blättchen, welche um so breiter sind, je langsamer sie anschiessen, einen rein sauren Geschmack haben, und in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht, und in Alkohol überhaupt schwerer, als in Wasser löslich sind. Der Unterschied der Lösungsfähigkeit des kochenden und kalten Alkohols ist bei Weitem geringer, als beim Wasser (Berzelius). Beim Erhitzen verhält sich der kleesaure Harnstoff wie der Harnstoff für sich, und die Säure wird in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zersetzt. Mit neutralen kleesauren Salzen scheint der kleesaure Harnstoff in Alkohol lösliche Doppelsalze bilden zu können, welche von Kalk dergestalt zersetzt werden, dass kleesaurer Kalk niedergeschlagen wird, und Harnstoff + kleesaures Alkali in der Lösung enthalten bleibt. Letztere Verbindung ist in Weingeist weder löslich, noch von demselben zersetzbar (Berzelius). Nach Marchand enthält der krystallisirte kleesaure Harnstoff 3 At. Wasser, an welchem 2 Atome (14,6 Procent) bei 120° abgegeben werden, das dritte Atom hin-

gegen bis zur Zersetzung zurückbehalten wird. Ueber die Existenz eines wasserfreien kleesauren Harnstoffes und etwaiger saurer Verbindungen der Kleesäure mit dem Harnstoff gilt dasselbe, was oben bei der Beschreibung des salpetersauren Harnstoffes bemerkt ist.

Mit der Weinsteinsäure bildet nach L. Gmelin der Harnstoff Verbindungen, welche den kleesauren analog sein sollen. Es bedürfen jedoch diese Angaben der näheren Bestätigung.

Cyanurensaurer Harnstoff soll sich erzeugen, wenn Harnstoff kurze Zeit hindurch erhitzt wird, der Harnstoff zerfällt hiebei in cyanurensaures Ammoniak und cyanurensauren Harnstoff. Wenn eine concentrirte Lösung des Harnstoffes mit Cyanurensäure gekocht wird, so sondern sich nach dem Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit dünne, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln ab.

Salzsaurer Harnstoff. Lässt man trockenes Chlorwasserstoffgas von Harnstoff absorbiren, so erzeugt sich nach Hagen, Erdmann und Krutsch anfänglich eine ölartige, blassgelbe Flüssigkeit, welche bald unter starker Entwickelung von Wärme zu einer krystallinischen, weissen, strahlig-blätterigen, festen, durch Wasser augenblicklich in freie Salzsäure und Harnstoff übergehenden Masse erstarrt. Auch an der Luft ist dieselbe unter Entwickelung von Salzsäure zerfliesslich, und nach Erdmann in wasserfreiem, siedenden Alkohol ohne Zersetzung löslich. Beim Versetzen des kleesauren Harnstoffes mit Chlorcalcium erhält man nicht, wie man etwa annehmen sollte, kleesauren Kalk und salzsauren Harnstoff, sondern eine sehr saure Flüssigkeit, in welcher Harnstoff und Salzsäure unverbunden sind. Beim Verdampfen derselben entweicht Salzsäure, und es schiesst, wenn die Flüssigkeit durch Verdampfen sehr in die Enge getrieben wird, etwas freier Harnstoff mit Salmiak an (Erdmann). Die Formel des salzsauren Harnstoffes ist nach dem eben genannten Chemiker $C_2 H_4 N_2 O_2 + Cl H$, welches 37, 61 Proc. Salzsäure entspricht.

Schwefelsaurer Harnstoff entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von kleesaurem Harnstoff durch frisch gefällten und wohl ausgewaschenen Gyps in der Digestionswärme zersetzt, es erzeugen sich durch doppelte Zersetzung kleesaurer Kalk und schwefelsaurer Harnstoff. Die Lösung des letzteren giesst man von dem gefällten kleeraurен Kalk ab, fällt den noch gelösten Gyps durch Alkohol aus der Lösung, und verdampft nach dem Filtriren im Wasserbade. Der schwefelsaure Harnstoff bildet Körner oder Nadeln.

Harnsaurer und hippursaurer Harnstoff, welche Verbindungen Cap und Henry dargestellt haben wollen, konnte Pelouze nicht durch einfache Synthesis der genannten Körper darstellen. Die Doppelzersetzung des hippursauren Kalkes und des

kleesauren Harnstoffs gab nur ein Gemisch von Harnstoff und Hippursäure nach Atomen. Die Verbindungen, welche der Harnstoff mit Salzen eingeht, sind besonders von Werther untersucht worden, die Affinität beider Körper zu einander ist jedoch nur gering, und scheint überhaupt nur bei Salzen eintreten zu können, deren Löslichkeit in Wasser oder Alkohol dem des Harnstoffs einigermaassen gleich ist. Vielleicht bildet in diesen Verbindungen der Harnstoff mit der Säure eine gepaarte Säure, welche sich mit der Basis der Salze vereinigt. Auch kann man annehmen, dass der Harnstoff in diesen Verbindungen solchen Stoffen analog ist, welche, im Allgemeinen von mehr basischer Beschaffenheit, in einzelnen Fällen als indifferente Körper sich mit Salzen zu verbinden im Stande sind, und in gewisser Beziehung die Stelle des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen vertreten, wie ein ähnliches Verhalten von dem Ammoniak schon lange bekannt ist (Werther). Die Harnstoffsalze werden beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen unter Entwickelung von Kohlensäure zerstört, und lassen Ammoniaksalze zurück. Wenn man zerriebenen Harnstoff nach Pelouze mit solchen Salzen vermischt, welche Krystallwasser enthalten, so scheidet sich letzteres alsbald aus, und die zuerst trockene Masse nimmt, je nachdem die Salze mehr oder minder Krystallwasser enthalten, eine flüssige oder weiche Consistenz an. Da jedoch der Harnstoff an der Luft nicht zerfliesslich ist, so scheint es ein ganz eigenthümliches Verhalten desselben, dass er auf diese Weise, um sich zu lösen, das Krystallisationswasser gewisser Salze an sich ziehen kann. Zu diesen Salzen gehört vorzugsweise das schwefelsaure Natron.

Harnstoff und Salmiak. Wenn man kalt gesättigte Lösungen von gleichen Atomen Salmiak und Harnstoff vermischt, so schiessen beim Verdampfen ansehnliche Krystalle dieser Doppel-Verbindung an.

Harnstoff und Kochsalz. Formel nach Werther in $Na + Cl$ mit $C_2 H_4 N_2 O_2 + 2 HO$. Diese Verbindung stellt man auf ähnliche Weise wie die vorige dar. Sie krystallisirt in glänzenden, rhombischen Säulen mit schiefer Endfläche, welche an der Luft zerfliesslich, im Wasser sehr leicht löslich, und durch absoluten Alkohol, kalten wie kochenden, zum Theil unter Abscheidung von Kochsalz zersetzbar sind. Ein Theil Chlor-Natrium löst sich hiebei mit sämmtlichem Harnstoff auf. Bis zu 60° oder 73° erhitzt schmelzen sie, verlieren Wasser, entwickeln bei stärkerer Hitze Ammoniakhaltende Produkte, und lassen zuletzt reines Chlor-Natrium zurück. Wird eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes mit dem 10 — 12fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, so erfolgt selbst bei Zusatz von überschüssiger Salpetersäure und

nach längerer Zeit keine Veränderung oder Ausscheidung, wie es bei trockenen Krystallen der Fall ist. Diese Thatsache ist von Belang für die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Urin, indem letzterer stets Chlornatrium in wechselnden Verhältnissen enthält. Aus der concentrirten wässerigen Lösung schlägt Salpetersäure jedoch sogleich den Harnstoff bis auf eine kleine Menge nieder. Kleesäure fällt aus wässerigen, wie geistigen Lösungen der Doppelverbindung erst nach längerer Zeit kleine, glänzende, gut ausgebildete Krystalle von kleesaurem Natron. Beim Verdampfen dieser Flüssigkeit erzeugt sich jedoch kleesaurer Harnstoff, welcher bei stärkerer Concentration ohne Natrongehalt in blätterigen Krystallen anschiesst.

Harnstoff und Sublimat. Formel: $2\,Hg\,Cl + C_2\,N_2\,H_4\,O_2$. Diese Verbindung ist darstellbar, wenn man eine kochende Lösung des Sublimats in wasserfreiem Alkohol mit einer gleichfalls kochenden alkoholischen Lösung von Harnstoff in Alkohol versetzt und erkalten lässt. Wässerige Lösungen der genannten Körper geben diese Verbindung nicht. Sie bildet sehr plattgedrückte, wegen ihrer krummen Flächen nicht messbare, einigermaassen perlmutterartig glänzende Krystalle, welche in kaltem Wasser wenig, in Weingeist, namentlich heissem absolutem, leichter löslich, bei 128° vollkommen schmelzbar sind und bei 130° zu einem dicken Breie erstarren, welchem absoluter Alkohol Sublimat und eine Spur Salmiak entzieht. Durch kochendes Wasser erfolgt dergestalt Zersetzung dieses weissen Rückstandes, dass in der Lösung etwas Salmiak und Sublimat enthalten sind, und ein gelbes Pulver abgeschieden wird. Letzteres ist beim Erhitzen nicht schmelzbar, wird vorübergehend roth, und entwickelt hierbei Quecksilber, Calomel und ammoniakalische Dämpfe; der Rückstand war von weisser Farbe, und verhielt sich wie Quecksilberchlorid-Amid. Kochendes Wasser zerlegt den Harnstoff-Sublimat, eben so tritt auch bei dem Verdampfen einer Lösung desselben in absolutem Alkohol, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, partielle Zersetzung ein. Salpetersäure und Kleesäure fällen, selbst im grossen Ueberschuss zugesetzt, den Harnstoff-Sublimat nicht.

Harnstoff und salpetersaures Natron. Formel nach Werther: $Na\,O + N\,O_5 + C_2\,N_2\,H_4\,O_2 + 2\,H\,O$. Bei dem Vermischen sehr concentrirter, wässeriger, heisser, gleiche Atome Harnstoff und salpetersaures Natron enthaltender Lösungen scheidet sich diese Verbindung beim Erkalten in langen, luftbeständigen, säulenförmigen Krystallen aus. Sie scheinen in trockener Luft, wenn schon sehr langsam, nach und nach Wasser zu verlieren, welches durch das Mattwerden der Krystallflächen angedeutet, und durch die Analyse nachgewiesen wird. Der Harnstoff-salpetersaures Natron beginnt bei

85°, zu schmelzen, ist jedoch bei 100° noch nicht vollkommen flüssig, bei 140° zersetzbar, und wird selbst beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Wenn jedoch eine Lösung der wasserfreien Verbindung einem sehr langsamen Verdampfen unterworfen wird, so schiessen zuerst Krystalle von salpetersaurem Natron und dann von Harnstoff an.

Harnstoff und salpetersaure Kalkerde. Formel nach Werther: $CaO + NO_5 + C_2N_2H_4O_2$. Wenn wässerige oder besser geistige Lösungen dieser beiden Körper über Schwefelsäure langsam abgedunstet werden, so erhält man diese Verbindung in wohl ausgebildeten, zerfliesslichen, glasglänzenden, beim Erhitzen schmelzenden Krystallen, deren Form jedoch von Werther nicht genau bestimmt werden konnte. Einer verstärkten Hitze ausgesetzt, entwickeln sie erst ammoniakalische, dann saure Dämpfe, und explodiren beim raschen Erhitzen heftig, der Rückstand enthält kohlensauren Kalk. Ueberschüssige Salpetersäure, dessgleichen kohlensäurefreie Aetzlauge fällen die wässerige Lösung dieser Verbindung nicht.

Harnstoff und salpetersaure Bittererde. Formel nach Werther: $MgO + NO_5 + C_2N_2H_4O_2$. Wenn Lösungen von salpetersaurer Bittererde und Harnstoff in absolutem Alkohol langsam unter der Luftpumpe verdampft werden, so erhält man diese Verbindung. Sie bildet ansehnliche, glänzende, rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen mit schiefer Endfläche, welche bei 85° im Wasserbade zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen, und erst längere Zeit nach dem Erkalten von einigen Punkten aus wiederanfangende Krystallisation zeigen. Die geschmolzene Masse gibt nach dem Lösen in absolutem Alkohol die ursprünglichen Krystalle wieder. Bei dem Erhitzen tritt eine ähnliche Zersetzung, wie bei dem eben beschriebenen Kalksalz, ein, und der Rückstand ist Bittererde. Salpetersäure fällt selbst aus concentrirten Lösungen den Harnstoff nicht vollständig, Kleesäure und kohlensäurefreie Aetzlauge äussern keine Reaction.

Harnstoff und salpetersaures Silberoxyd. Es sind zwei quantitativ verschiedene Verbindungen dieser beiden Körper bekannt. Die eine derselben, deren Formel nach Werther $AgO + NO_5 + C_2N_2H_4O_2$ ist, entsteht, wenn kalte concentrirte wässerige oder auch bis zu 50° erwärmte Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd zu gleichen Atomen mit einander versetzt werden, es bilden sich alsbald schöne, glänzende, rhombische, in kaltem und heissem Wasser, wie auch in Alkohol lösliche Krystalle mit schiefer Endfläche. Kocht man eine wässerige Lösung dieser Verbindung, so erfolgt Zersetzung, es schiessen lange Prismen (cyansaures Silberoxyd) an, und die von demselben abgesonderte Flüssigkeit gibt beim Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol

ansehnliche Krystalle von Harnstoff. Nach Liebig tritt hiebei auch noch salpetersaures Ammoniak als Zersetzungsproduct auf, und es will derselbe eine vollständige Umsetzung des Harnstoff-salpetersauren Silberoxyds in cyansaures Silberoxyd wahrgenommen haben, während Werther eine vollständige Zersetzung selbst bei häufig wiederholtem Kochen nicht erreichen konnte. Salpetersäure fällt aus der concentrirten Lösung alsbald, aus der verdünnten Lösung nach einiger Zeit salpetersauren Harnstoff, jedoch erfolgt eine vollständige Abscheidung des Harnstoffs auf diese Weise nicht. Kleesäure fällt aus den verdünntesten Lösungen alsbald pulverförmiges kleesaures Silberoxyd. (Werther.) Vermischt man 3—4 Atome salpetersaures Silberoxyd und 1 At. Harnstoff mit einander, und verdampft die wässerige Lösung unter der Luftpumpe, so erhält man anfänglich die so eben beschriebene, später jedoch eine nach Werther aus 2 $(AgO + NO_5) + C_2 N_2 H_4 O_2$ bestehende Verbindung, welche sich jedoch, sowohl was Krystallform, als auch übriges chemisches Verhalten anbelangt, der ersten Verbindung durchaus ähnlich verhält. Zuletzt schiesst reines salpetersaures Silberoxyd aus der Lösung an.

Ausserdem kennt man Verbindungen von Harnstoff mit salpetersaurem Kali, salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Strontian, welche auf ähnliche Weise, wie die bereits beschriebenen Salze, nach und nach aus den Lösungen krystallisiren. Wenn eine heisse Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt wird, so erfolgt eine partielle Reduction des Quecksilberoxyduls, und nach dem Filtriren beim Verdampfen über Schwefelsäure erhält man harnstofffreies basisches Quecksilbersalz.

Bei Behandlung des cyansauren Aethyloxyds (Cyanäthers) mit flüssigem Ammoniak erfolgt unter Wärmeentwickelung Lösung, und beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man schöne prismatische Krystalle, welche aus $C_6 H_8 N_2 O_2$ bestehen, und es sind demgemäss nur, ohne dass Wasser ausgeschieden ist, die Elemente von Ammoniak zugetreten. Die gebildeten Krystalle sind sehr leicht schmelzbar, und in Wasser und Alkohol löslich. Auch das cyansaure Methyloxyd bildet mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, alsbald in Kohlensäure und in einen festen, krystallisirbaren, der Ammoniakverbindung des cyansauren Aethyloxyds isomeren Körper zerfällt. Die so eben beschriebenen Verbindungen beider Aetherarten nähern sich bis zu einem gewissen Punkte dem Harnstoff in ihrer Zusammensetzung. Tritt nämlich zu dem Harnstoff ein Aeq. Methylen $C_2 H_2$ oder die Elemente desselben, so entsteht daraus der Körper $C_4 H_6 N_2 O_2$, welcher dem Harnstoff in der Reihe der Essigsäure, Acetyl-Harnstoff, correspondirt. Es wäre dieses ein dem

Harnstoff homologer Körper. Die durch Behandlung des cyansauren Methyloxyds mit Ammoniak entstehenden Krystalle sind diese Verbindung. Fügen wir zu der angegebenen Formel abermals die Elemente des Methylens $C_2 H_2$, so gelangen wir in dieser Reihe eine Stufe höher, und erhalten $C_6 H_8 N_2 O_2$, den Harnstoff der Metacetylreihe, Metacetyl-Harnstoff. Diese Verbindung wird auf die beiden oben angegebenen Weisen erhalten. Durch Behandlung des cyansauren Aethers mit Wasser entsteht der dem Harnstoff analoge Körper der Valeriansäurereihe. Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Methylamin, also auch bei dem Verdampfen von gelöstem schwefelsaurem Methylamin mit einer Lösung von cyansaurem Kali entsteht Methyl-Harnstoff, d. i. Harnstoff, in welchem ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Methyl $C_2 H_3$ vertreten ist. Der Methyl-Harnstoff krystallisirt in langen, zerfliesslichen, durchsichtigen Prismen. Seine etwas concentrirte wässerige Lösung erzeugt auf Zusatz von Salpetersäure, ähnlich dem gewöhnlichen Harnstoff, einen Niederschlag von salpetersaurem Methyl-Harnstoff $C_4 H_6 N_2 O_2, NO_5, HO$ (Wurtz). Man kann statt des Methylamins eine andere, von dem Ammoniak sich ableitende Basis in Anwendung bringen, und auf diese Weise eine Reihe von dem Harnstoff analogen Substanzen erhalten. Bequemer ist es jedoch, diese Körper dadurch darzustellen, dass man statt der Cyansäure selbst, die Aetherarten derselben mit Ammoniak behandelt. Wurtz nennt die auf diese Weise erhaltenen Körper zusammengesetzte Harnstoffe, und beschreibt einen Aethyl-Harnstoff, Amyl-Harnstoff u. s. w. Der Aethyl-Harnstoff krystallisirt in grossen, etwas gestreiften Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und etwa bei 200° unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung verschiedener fester Producte zersetzbar. Der Amyl-Harnstoff bildet mit Salpetersäure eine krystallisirbare und luftbeständige Verbindung.

Wässerige Lösungen des Harnstoffs zersetzen sich sehr leicht in kohlensaures Ammoniak, wenn sie in hermetisch verschlossenen Gefäfsen bis über 100° C. erhitzt werden. Es beginnt diese Metamorphose schon bei 120° C., schreitet aber bei steigender Temperatur dergestalt vorwärts, dass die Zersetzung bei 220°—240° in 3—4 Stunden vollständig erfolgt ist. Nach diesem Verhalten kann man auf eine sehr einfache Weise Harnstoff in Flüssigkeiten quantitativ bestimmen. Es genügt, derartige Flüssigkeiten bis zu 220—240° C. zu erhitzen, und eine ammoniakalische Chlorbaryumlösung zuzusetzen, wobei kohlensaurer Baryt gefällt wird, der dem zu bestimmenden Harnstoffgehalt äquivalent ist. (Bunsen.)

Wird eine Lösung des reinen Harnstoffs mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, und tropfenweise Sublimatlösung zugesetzt, so

entsteht ein blendend weisser Niederschlag von Quecksilberoxyd + Harnstoff. Eine mit Wasser verdünnte Lösung von Sublimat lässt sich bekanntlich mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali im Ueberschusse mischen, ohne dass in den ersten Minuten ein Niederschlag entsteht. Setzt man zu diesem Gemisch eine Harnstofflösung, so entsteht alsbald der oben erwähnte Niederschlag. Es kann auf diese Weise $^1/_{5000}$ Harnstoff in einer Flüssigkeit mit Bestimmtheit angezeigt werden, und es erfolgt ausserdem vollständige Ausscheidung des Harnstoffs. Es ist auf diese Weise ein neues und sehr gutes Reagens auf Harnstoff gegeben worden. (Liebig.)

Millon schlägt zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs das salpetrigsaure Quecksilberoxydul vor; dieses Salz löst sich in concentrirter, wie auch in schwacher Salpetersäure ohne Zersetzung, und zerfällt bei Gegenwart von Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak. Die Kohlensäure wird in Kaliröhren aufgefangen, und die Menge derselben, multiplicirt mit 1,371 gibt die Menge des zersetzten Harnstoffs an.

Der Harnstoff ist von einigen französischen Aerzten als harntreibendes Mittel angewandt worden, jedoch dürften erst weitere Versuche seine therapeutische Wirksamkeit bewähren.

Guanin.

Formel: $C_{10}\ H_5\ N_5\ O_2$.

10 At.	Kohlenstoff	750,0
5 „	Wasserstoff	62,5
5 „	Stickstoff	875,0
2 „	Sauerstoff	200,0
1 At.	Guanin	= 1887,5

Das Guanin ist von Unger in dem Guano entdeckt worden, wurde anfänglich für sogenanntes Harnoxyd (harnige Säure) gehalten und Xanthin (Xanthicoxyd) genannt, später jedoch als eine schwache Salzbasis erkannt. Von dem eigentlichen Xanthin ist es dadurch, dass es in Salzsäure, so wie in Kleesäure löslich ist, verschieden. Kommt, jedoch in unbedeutender Menge, hauptsächlich in dem peruvianischen Guano, spärlicher in dem afrikanischen, vor, fehlt übrigens in keiner Guanosorte gänzlich. Das Guanin ist ferner durch Gorup-Besanez und Friedrich Will als ein wesentlicher Bestandtheil gewisser Secrete wirbelloser Thiere nachgewiesen worden. Namentlich findet es sich in den Excrementen der Kreuzspinne (Epeira diadema), auch in dem sogenannten grünen Organ des Flusskrebses (Cancer Astacus) und in dem Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (Anodonta cygnea) fanden die genannten Chemiker einen Stoff, welcher auf Guanin hinweisende Reactionen zeigte.

Darstellung: Man digerirt Guano so lange mit verdünnter Kalkmilch, bis die anfangs braune Flüssigkeit durch Kochen eine schwach grünlich-gelbe Färbung angenommen hat. Das Filtrat neutralisirt man mit Salzsäure, es werden dadurch alles Guanin und Harnsäure mit heller Fleischfarbe, jedoch erst nach mehreren Stunden, niedergeschlagen. Beim Kochen des Niederschlages mit Salzsäure bleibt die Harnsäure ungelöst zurück, und aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich salzsaures Guanin in Krystallen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen sind, ab. Salzsaures Guanin zerlegt man mit Ammoniak. Die Ausbeute des Guanins beträgt durchschnittlich etwa $^5/_8$% des in Arbeit genommmenen Guano. (Unger.)

Das reine Guanin ist zwar in Kalk-, so wie auch in Barythydrat, nur in sehr geringer Menge löslich, doch stellt Unger die Vermuthung auf, dass durch den Kalkzusatz die Kali- und Natronverbindungen des Guano Causticität erlangen, und dass auf diese Weise sowohl die Löslichkeit des Guano als auch der Harnsäure bedingt werden. Die Anwendung des ätzenden Kalis oder Natrons zur Darstellung des Guanins ist nach Unger durchaus nicht zu empfehlen, da die Reinigung des Guanins auf diese Weise mit bei Weitem grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist.

Das Guanin erscheint als ein weisser, im unreinen Zustande gelblicher, in Wasser unlöslicher, keine alkalische Reaction zeigender, pulverförmiger Körper, welcher bis zu 250° C. erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden. Das Guanin verbindet sich mit mehreren Säuren, und zwar mit einigen derselben in verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen sind jedoch meistens nicht allein durch Wasser, sondern, insofern die Säure flüchtig ist, schon durch vermehrte Wärme zersetzbar.

Das einfach-salzsaure Guanin enthält auf 1 At. Salzsäure, 3 At. Guanin und 7 At. Wasser. Man erhält diese Verbindung in weissen Nadeln, wenn man Guanin mit concentrirtem Chlorwasserstoff kocht, und die Lösung mit Wasser verdünnt. Bei 100° entweicht das Wasser, bei 200° die Säure dieses Salzes vollständig, so dass reines Guanin zurückbleibt.

Saures salzsaures Guanin, welches 2 At. Salzsäure enthält, wird dadurch erhalten, dass man trocknes salzsaures Gas bei niedriger Temperatur im Ueberschuss von Guanin absorbiren lässt. Es erfolgt unter unbedeutender Temperatur-Erhöhung Anschwellung der Masse, und schon beim Verwittern an der Luft, rascher bei 100° lässt diese Verbindung die Hälfte ihrer Salzsäure entweichen. Bei 200° entweicht alle Säure, und es bleibt, so wie bei der vorigen Verbindung, reines Guanin zurück.

Neutrales schwefelsaures Guanin enthält auf 1 At. Schwefelsäurehydrat, 1 At. Guanin und 2 At. Wasser. Es entsteht dieses Salz durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Guanin, es erfolgt Auflösung, und beim Versetzen dieser Auflösung mit siedendem Wasser fällt das schwefelsaure Guanin nieder. Es bildet gelbliche, bisweilen zolllange Nadeln, welche mit Weingeist abzuwaschen sind. Wird diese Verbindung mit vielem Wasser ausgewaschen, so scheidet sich unter Entfernung der Säure amorphes Guaninhydrat, welches übrigens die Eigenschaften und das Ansehen des Guanins besitzt, ab. Das schwefelsaure Guanin lässt sich nach Unger nicht pulvern, es besitzt die Eigenschaft, sich durch Reiben zu verdichten, in einem noch höhern Grade, als das reine Guanin, eine Eigenthümlichkeit, mit welcher es vielleicht im Zusammenhang stehen dürfte, dass das reine Guanin beim Reiben Wachsglanz annimmt.

Das phosphorsaure Guanin krystallisirt weniger leicht, als die anderen Guaninsalze, erscheint gewöhnlich in zu Krusten vereinigten Körnern, und enthält auf 4 At. Säure, 3 At. Guanin und 4 At. Wasser.

Von Salpetersäure und Guanin kennen wir mehrere Verbindungen. Die eine derselben, welche auf 1 At. Säure, 1 At. Guanin und 4 At. Wasser enthält, ist als eine neutrale Verbindung zu betrachten, und entsteht, wenn eine aus gleichen Theilen Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht und Wasser bereitete Mischung auf Guanin einwirkt. Sie bildet lange, haarfeine, concentrisch gruppirte Krystalle, welche vorzüglich nach raschem Erkalten in einander verfilzt erscheinen, sie reagiren stark sauer, schmecken scharf und herb, und lassen sich mit Wasser kochen, ohne hiebei Zersetzung zu erleiden. Durch Erwärmen wird ihre Löslichkeit ausnehmend vermehrt. Die zweite Verbindung kann als ein Salz von höchstem beobachtetem Säuregehalt, nämlich dem Doppelten der vorigen Verbindung betrachtet werden, es enthält auf 1 At. Guanin, 2 At. Säure und 6 At. Wasser, und wird dargestellt, wenn man Salpetersäure von dem eben angegebenen spec. Gewicht ohne Verdünnung mit Wasser bei 60—80° auf Guanin einwirken lässt. Sie bildet feste, säulenförmige Krystalle. Bei dem ungleichen Vermischen der heissen Lösungen beider Salze erhält man zwei andere Verbindungen in einfachen Verhältnissen, von denen die eine 3 At. Guanin, 4 At. Säure und 12 At. Wasser, die andere 3 At. Guanin, 5 At. Säure und 16 At. Wasser enthält, und welche als Mittelglieder der beiden, so eben beschriebenen Verbindungen betrachtet werden können. Alle diese Verbindungen verwittern leicht an der Luft unter Verlust von etwas Säure und Wasser. Muthmaasslich dürften diese Verbindungen bei fortgesetzter Einwirkung von höherer Temperatur den ganzen Gehalt ihrer Säure ein-

büssen, wenn die Säure nicht alsbald zersetzend einwirkt, wodurch natürlich der Versuch vereitelt wird.

Das essigsaure Guanin verliert schon unter 100° seine Säure.

Das weinsaure Guanin enthält auf 4 At. Säure, 3 At. Guanin und 8 At. Wasser, und schiesst aus der sauren, sehr verdünnten Lösung in warzenförmigen, leicht beim Berühren zerfallenden, strahlig-schillernden Krystallen an, es verträgt ohne Zersetzung eine Wärme von 120°.

Das kleesaure Guanin, welches auf 3 At. Guanin, 4 At. Säure und eben so viele At. Wasser enthält, kann nur schwierig in Krystallen dargestellt werden, und man erhält es noch am besten durch doppelte Zersetzung des salzsauren Guanins mit kleesaurem Ammoniak. Es ist wie das vorige Salz bei einer Wärme von 120° noch nicht zersetzbar. Das Guanin löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in ätzender Kali- oder Natronflüssigkeit; die Natron-Verbindung bildet verworrenes Blätterwerk, verwittert rasch, absorbirt begierig Kohlensäure und enthält auf 1 Atom Guanin 2 At. Natron und 6 At. Wasser. Bis zu 100° erhitzt, verliert sie ihren Wassergehalt. Mit Kalk- oder Barythydrat vereinigt sich das Guanin, wie schon bemerkt, nur in geringer Menge, und diese Verbindungen sind durch Kohlensäure, eben so wie es bei der Natron-Verbindung der Fall ist, und selbst schon durch Wasser zersetzbar. Auch mit einigen Salzen, wie namentlich mit Platinchlorid, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen ist das Guanin im Stande, Verbindungen einzugehen.

Die Verbindung mit Platinchlorid ($C_{10} H_5 N_5 O_2$, Cl H, 2 Pt Cl_2 + 4 H O) erhält man, wenn man eine heifse Lösung des Guanins in Chlorwasserstoff mit einer gleichfalls erhitzten Lösung von Platinchlorid versetzt, bei der Siedhitze bis zur Hälfte verdampft, und zur Krystallisation befördert. Nothwendig ist es, die Mischung einige Zeit hindurch im Sieden zu erhalten, weil sonst neben dem Doppelsalze Krystalle von salzsaurem Guanin anschiessen, welche auf mechanische Weise nicht getrennt werden können. Man erhält nach dem Abwaschen mit Alkohol oder Wasser und dem Trocknen über Schwefelsäure pomeranzengelbe, nicht viel leichter als Platinsalmiak lösliche Krystalle, welche im zerriebenen Zustande gelbe Farbe zeigen, und, bis zu 100° erhitzt, ihr Krystallisationswasser verlieren. Das entwässerte Salz löst sich in einer grossen Quantität siedenden Wassers vollständig auf, beim Erkalten schiefst wiederum wasserhaltiges Salz an. Durch kohlensaures Natron wird die Verbindung leicht und ohne Gasentwicklung gelöst, Säuren fällen aus dieser Lösung das ursprüngliche Salz.

Schwefelsaures Guanin-Silberoxyd entsteht beim Versetzen

der verdünntesten Lösung des schwefelsauren Guanins mit Silbersalpeter als ein äusserst voluminöser, halb klarer Niederschlag. Es ist unlöslich in Ammoniak und allen Säuren, selbst beim Kochen mit Schwefelsäure und Kali entsteht keine Veränderung. Das Doppelsalz, welches das salpetersaure Guanin mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul eingeht, ist schwerlöslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen verpufft es, ohne merkliches Geräusch unter Ausstossung weisser Dämpfe.

Die Guaninsalze sind sämmtlich neutral oder sauer, basische Guaninsalze sind nicht bekannt. Es verdient dieses desshalb besonders Bemerkung, weil es eine Ausnahme von der ziemlich allgemeinen Regel, dass schwache Basen vorzugsweise basische Verbindungen eingehen, bildet, und zu gleicher Zeit ist damit der Beweis geführt, dass Salpetersäure und Salzsäure saure Salze zu bilden im Stande sind.

Melam.

Formel: $C_{12}\ N_{11}\ H_9$.

12 At.	Kohlenstoff	=	900,0
11 „	Stickstoff	=	1925,0
9 „	Wasserstoff	=	112,5
1 At.	Melam	=	2937,5.

Dieses Zersetzungsproduct des Schwefelcyanammoniums ist, eben so, wie das Melamin, Ammelin und Ammelid, von Liebig entdeckt worden, welche drei letztgenannten Körper aus dem Rückstand der Destillation des Schwefelcyanammoniums, dem Melam, dargestellt werden können. Völckel, welcher unter den Destillationsproducten des Schwefelcyanammoniums (Rhodanammoniums) überhaupt zehn neue schwefelhaltige Stickstoffverbindungen entdeckt haben will, hält das Liebigsche Melam für ein Gemenge von Polien, Glaucen und anderen Zersetzungs-Producten. Polien hat nach ihm die Formel $C_4\ N_4\ H_4$, Glaucen $C_4\ N_3\ H$; das Polien, einer höheren Temperatur ausgesetzt, zersetzt sich unter Entwickelung von Ammoniak, und erzeugt eine Reihe von Körpern, unter ihnen Ammelin, deren Endglied das eben genannte Glaucen ist; bei starker anhaltender Glühhitze zersetzt sich das Glaucen vollständig in Blausäure, Cyan und Stickstoff. Nach Völckels Versuchen entsteht ferner niemals, wie Liebig angiebt, eine ziemlich vollständige Zersetzung des Schwefelcyanammoniums auf die nachher anzugebende Weise, sondern es verflüchtigt sich, je nach der Verschiedenheit der bei der Zersetzung angewandten Temperatur, ja sogar nach der Beschaffenheit der Gefäfse, in welchen die Erhitzung vorgenommen wird, jederzeit eine mehr oder minder grosse Menge von unzersetztem Schwefelcyan-

ammonium. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Polien unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 At. Wasser und unter gleichzeitiger Bildung von 2 At. Ammoniak in Ammelin. Aus dieser salzsauren Lösung fällt Ammoniak das Ammelin in Gestalt eines weissen, voluminösen Körpers. Concentrirte Salpetersäure von 1,5, so wie concentrirte Schwefelsäure, verwandeln das Polien unter Aufnahme der Elemente von 3 At. Wasser und Abscheidung von 3 At. Ammoniak in Ammelin, welches bei längerer Einwirkung unter weiterer Aufnahme von 3 At. Wasser und weiterer Abscheidung von 3 At. Ammoniak Cyanursäure bildet (Liebig und Knapp).

Gerhardt nimmt an, dass das Melam überhaupt kein reiner Körper sei, und fertig gebildetes Melamin und Mellon enthalte; Dumas betrachtet das Melam nur als ein Gemenge von Melamin + Mellon; Liebig sucht die Richtigkeit seiner Ansicht dadurch zu rechtfertigen, dass dem Rückstand durch heisses Wasser nichts entzogen werden könne, das Melamin aber, falls es überhaupt vorhanden sei, als ein in heissem Wasser löslicher Körper, doch nothwendiger Weise von dem Lösungsmittel aufgenommen werden müsse. In so fern scheint allerdings die Eigenthümlichkeit des Melams erwiesen.

Darstellung: Wird Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) oder ein Gemenge von 1 Th. Rhodankalium (Schwefelcyankalium, schwefelblausaures Kali) mit 2 Th. Salmiak in einem Destillationsgefäfse nach und nach bis zum Schmelzpunkte des Rhodankaliums erhitzt, so erhalten wir durch Zersetzung des Rhodanammoniums drei flüchtige und ein festes Product. Die ersteren sind Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, beide erstgenannten Producte vereinigen sich zu Schwefelammonium, das feste Product ist Melam. 8 At. Rhodanammonium geben beim Erhitzen ein Atom Melam, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 10 At. Ammoniak und 8 At. Schwefelwasserstoff, also ein solches Verhältniss, dass das Schwefelammonium nicht ausreicht, mit dem Schwefelkohlenstoff die Zeisesche Verbindung einzugehen. Freies Ammoniak entwickelt sich weder zu Anfang, noch in irgend einer Periode der Destillation, eben so wenig Cyanammonium noch Ueberschwefelblausäure. Von der Bildung des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums rührt es ferner her, dass der bei Weitem grössere Theil des Schwefelalkohols im freien Zustande erhalten wird. Es ist nicht ohne Vortheil, den Schwefelkohlenstoff zu sammeln, indem man von demselben beinahe ein Viertel des Gewichtes des in Arbeit genommenen Rhodankaliums erhält (Liebig). Hat man Rhodankalium mit Chlorammonium erhitzt, so bleibt natürlich im Rückstande in der Retorte nicht, wie dieses

bei dem Erhitzen des reinen Rhodanammoniums der Fall ist, reines Melam, sondern ein Gemenge desselben mit Chlor-Kalium, dem, wenn die Erhitzung nicht stark genug gewesen, etwas unzersetzter Salmiak beigemengt ist. Beide, eben genannten Salze trennt man durch Ausziehen der Masse mit Wasser von dem Melam. Mechanisch beigemengter Schwefel kann durch Schlemmen entfernt werden. Bei vollkommener Trockenheit der Mischung und Ausschluss der Luft erfolgt jedoch niemals Absonderung von Schwefel. Will man das Melam im reinen Zustande erhalten, so muss man den weissen, etwas in das Gelblichgraue ziehenden Rückstand in mäſsig concentrirter, ätzender, heisser Kalilauge lösen, wobei ein Theil desselben zwar zersetzt wird, ein anderer Theil sich aber bei raschem Erkalten in Gestalt schwerer, pulverartiger Körner absetzt. Um möglichst wenig Verlust an Melam zu haben, ist es zweckmässig, die Flüssigkeit schon früher, ehe eine vollständige Lösung des Melams in Aetzkalilauge eingetreten ist, zu filtriren. Nach Liebig ist es überhaupt zweckmässiger, sich zuerst aus Rhodankalium und Salmiak Rhodanammonium darzustellen, und letzteres zur Darstellung des Melams zu verwenden, als gleich anfänglich das Melam durch doppelte Zersetzung des Rhodankaliums und Salmiaks unmittelbar darzustellen. Man erhält nämlich durch wechselseitige Zersetzung der Ammoniaksalze und des Rhodankaliums nie ein reines Rhodanammonium, sondern es bleibt hierbei stets eine bestimmte Menge Rhodankalium unzersetzt, und man erleidet also Verlust. Das reine Rhodanammonium schmilzt bei 145° zu einer farblosen Flüssigkeit, und die Zersetzung nimmt bei 160° ihren Anfang; sie ist überhaupt um so vollständiger, je weniger man sich mit dem Steigen der Temperatur übereilt (Liebig).

Das Melam erscheint als ein weisser, unkrystallinischer, vollkommen indifferenter, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Körper, welcher bei dem Erhitzen für sich in Mellon und Ammoniak zerfällt. Wenn man ausgewaschenes, rohes Melam mit Salpetersäure von 1,49 behandelt, so erfolgt anfangs von selbst Lösung, doch hat man, um vollständige Lösung zu bewerkstelligen, die Operation später durch gelindes Erhitzen zu unterstützen, wobei jedoch starkes Erhitzen oder gar Kochen, um der Bildung von Cyanurensäure vorzubeugen, sorgfältig zu vermeiden ist. Verdünnt man die entstandene Lösung nicht alsbald mit Wasser, so gesteht sie zu einer breiähnlichen Masse, die gehörig verdünnte Lösung enthält neben salpetersaurem Ammoniak salpetersaures Ammelin, und Ammelid fällt als unlöslicher Körper zu Boden. Die Menge des gebildeten salpetersauren Ammelins beträgt jedoch kaum den 20sten Theil von der Menge

des Ammelids. Beim längeren Kochen von concentrirter Salpetersäure mit Melam entsteht, wie schon bemerkt, reine Cyanurensäure, ohne dass hierbei nach Knapp Entwickelung von Salpetergas Statt findet.

Wird Melam mit concentrirtem Chlorwasserstoff gekocht, so erfolgt vollständige Lösung, und in der Lösung ist neben Ammoniak Ammelin enthalten; verdünnte Schwefelsäure verhält sich neben Melam der Salzsäure analog. Concentrirte Schwefelsäure bildet aus dem Melam neben dem Ammoniak Ammelid, welches letztere durch Wasser, wie auch durch Weingeist, aus der Lösung gefällt wird. Wird die Lösung in heisser concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch anhaltend nach dem Vermischen mit Wasser gekocht, so entsteht aus dem Melam, wie bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, Cyanurensäure.

Bei fortgesetztem Kochen des Melams mit einer mässig concentrirten Aetzkalilauge bis zur vollständigen Lösung des ersteren, erfolgt nach und nach vollständige Zersetzung, und es sondern sich bei dem Abdampfen der klaren Lösung bei einem gewissen Grade der Concentration weisse, glänzende Blättchen von Melamin ab, deren Ausscheidung bei dem Ende der Operation und beim Erkalten bedeutend zunimmt. Die Lösung enthält neben Kali Ammelin. Sowohl die Bildung des Melamins, als auch die des Ammelins, erfolgt hierbei durch das Hinzutreten der Elemente von 2 At. Wasser. Bei dem Schmelzen von 1 At. Melam mit 6 At. Kalihydrat erzeugen sich unter Hinzutreten der Elemente von 6 At. Wasser 10 At. Ammoniak, welches unter Aufblähen entweicht, und 6 At. vollkommen neutrales cyansaures Kali, welches nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Mit Kalium schmilzt Melam zu Mellonkalium zusammen. Das Mellonkalium erhält man gleichfalls nach der Liebig'schen Methode sehr zweckmässig, wenn man rohes, gut ausgewaschenes, ganz trockenes Melam mit einer ganz gleichen Gewichtsmenge trocknen Rhodankaliums bei mässiger Glühhitze so lange im Schmelzen erhält, bis die Entwickelung von Ammoniak, Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff aufgehört hat. Bei dem Auflösen der gut geflossenen Masse in siedendem Wasser und Vermischen mit Alkohol entsteht ein Brei feiner Krystalle von Mellonkalium, welcher durch Lösen in Alkohol von Rhodankalium zu befreien, und durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle zu reinigen ist. Man erhält auf diese Weise die schönsten, blendend weissen Krystalle von Mellonkalium.

Das Melam lässt sich überhaupt auch als eine Verbindung von 2 Aeq. Mellon und 2 Aeq. Ammoniak betrachten; diese Ansicht er-

langt dadurch eine bedeutende Stütze, dass sich das Melam, wie schon geeigneten Ortes angegeben, durch Einwirkung der Wärme in diese beiden Körper umsetzt.

Melamin.

Formel: $C_6 N_6 H_6$.

6 At.	Kohlenstoff	=	450,0
6 „	Stickstoff	=	1050,0
6 „	Wasserstoff	=	75,0
1 At.	Melamin	=	1575,0

Das Melamin ist ein Zersetzungsproduct des Melams, welches sich sowohl durch Einwirkung von verdünnten Säuren, als auch von Alkalien aus letzterem erzeugt. Bei der Einwirkung von siedender Kalilauge auf das Melam werden, indem, wie schon oben bemerkt, 2 At. Wasser hinzutreten, zwei neue Körper gebildet, ein sauerstoffhaltiger, das nachher zu beschreibende Ammelin und ein sauerstofffreier, das Melamin. Während der Einwirkung von Kalilauge auf Melam entwickelt sich fortwährend Ammoniak, welches nach Liebig's früheren Angaben als ein secundäres Zersetzungsproduct mit dem Zerfallen des Melams in Ammelin und Melamin in keiner Verbindung stehen sollte. Später fand jedoch Liebig, dass neben den beiden genannten Körpern Ammelid entsteht, welches zuletzt in Cyanurensäure übergeführt wird. Auf diese Weise muss die Entwickelung von Ammoniak erklärt werden. Um das Melamin darzustellen kocht man den Rückstand, welcher nach der Destillation von 1 Pfd. Rhodankalium und 2 Pfd. Chlor-Ammonium übrig bleibt, das sogenannte rohe Melam, nachdem das Chlorkalium durch Auswaschen entfernt ist, mit 3 Pfund Wasser, welchem 2 Unzen Kalihydrat zugesetzt sind, wobei man das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, dergestalt aus, dass die weisslichgelbe, später milchähnlich aussehende Flüssigkeit nach und nach sich klärt. Statt des eigentlichen Kochens kann man auch in der Siedhitze digeriren, welche Operation sich jedoch durch einige Tage in die Länge ziehen kann. Nach dem Filtriren verdunstet man die klare Flüssigkeit so lange bei gelinder Wärme, bis sich glänzende Krystallblättchen in derselben absondern. Bei dem langsamen Erkalten sondert sich alles Melamin ab, welches durch nochmaliges Abwaschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen ist. Liebig erhielt aus dem Rückstande der Destillation des reinen Rhodanammoniums durch Behandeln mit Kalilauge auf die vorgeschriebene Weise nach dem Verdampfen und Krystallisiren die Hälfte des Gewichtes des Rückstandes an Melamin. Das Melamin ist ein in ziemlich grossen, farblosen oder schwach gelblichen, durchscheinenden, stark glasartig glänzenden Rhomben-

Oktaëdern krystallisirender Körper, welcher weder sauer, noch basisch reagirt, kein Krystallisationswasser enthält, schwach bitterlich schmeckt, luftbeständig, in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich, und in Alkohol und Aether unlöslich ist.

In der Wärme schmelzen die Krystalle unter Zerknisterung zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, zieht sich ein Theil des Melamins unverändert an den Wänden der Röhre herauf, ein anderer Theil zerfällt beim Herabfliessen auf eine glühende Stelle des Glases in Ammoniak und Mellon, welches letztere bei sehr starker Glühhitze in 3 Vol. Cyangas und 1 Vol. Stickgas umgesetzt wird. Mit conc. Salpetersäure stark erhitzt, bildet es nach Knapp zuerst Ammelin, dann Ammelid und endlich Cyanurensäure, mit conc. Schwefelsäure gibt es unter Schwärzung Ammelid und schwefelsaures Ammoniak. Mit Kalihydrat geschmolzen, bildet das Melamin, indem die Elemente von 3 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen treten, 6 At. sich entwickelndes Ammoniak und 3 At. cyanurensaures Kali. Mit Kalium zusammengeschmolzen, bildet sich unter Feuerentwickelung Mellonkalium, ein schmelzbares, in Wasser lösliches Product, und zu gleicher Zeit entweicht Ammoniak. Das Melamin geht, so wie das Ammoniak und der Harnstoff und unter ähnlichen Bedingungen Verbindungen mit Säuren ein, und verhält sich dabei wie eine gepaarte Ammoniakbasis, der Paarling kann als wasserfreies Mellonammoniak betrachtet werden. Bei der Verbindung mit Sauerstoffsäuren kann man die Entstehung von gepaarten Ammoniumoxydsalzen, bei Wasserstoffsäuren von gepaarten Ammoniumverbindungen annehmen. Die Melaminsalze sind krystallisirbar, und zeigen, die Doppelsalze ausgenommen, saure Reaction. Mit wasserfreien Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Melamin direct; um sich mit Sauerstoffsäuren verbinden zu können, bedarf es jedoch, wie die entsprechenden Ammoniaksalze, ein At. Wasser; in den basischen Doppelsalzen, welche es einzugehen im Stande ist, kann dieses At. Wasser durch ein Aeq. Metalloxyd vertreten werden.

Salzsaures Melamin entsteht bei dem Erhitzen von Melamin mit einer Chlor-Ammoniumlösung unter Entweichen von Ammoniak.

Schwefelsaures Melamin. Eine Lösung von Melamin giebt, wenn sie mit Schwefelsäure versetzt wird, einen schwer löslichen Niederschlag, das so entstandene schwefelsaure Melamin ist jedoch in heissem Wasser löslich, und krystallisirt in feinen kurzen Nadeln.

Salpetersaures Melamin. Wird auf ähnliche Weise wie das schwefelsaure Melamin dargestellt; die Salpetersäure muss zu der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung des Melamins bis zur stark

sauren Reaction gesetzt werden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erhält man eine aus weichen, langen, feinen, seidenartig-glänzenden Nadeln bestehende Masse. Das Salz ist luftbeständig und schwerer löslich, als das reine Melamin.

Phosphorsaures Melamin kann auf ähnliche Weise, wie das schwefelsaure und salzsaure Melamin, aus einer mässig concentrirten Melaminlösung dargestellt werden. Es bildet concentrisch gruppirte, feste, weisse, feine Nadeln, welche zwar in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser aber schwerer, als reines Melamin löslich sind.

Ameisensaures Melamin ist ein krystallisirbares, leicht lösliches Salz.

Essigsaures Melamin bildet leicht lösliche, breite, biegsame, lange und quadratische Blättchen, welche bis zu 100° erhitzt partiell ihre Säure entweichen lassen.

Kleesaures Melamin löst sich in Wasser noch schwerer, als das salpetersaure Salz.

Ammelin fällt aus den Bittererdesalzen in der Wärme Bittererde, wobei sich zu gleicher Zeit ein basisches Doppelsalz erzeugt; ein Gleiches ist bei allen Salzen, welche ein schweres Metalloxyd zu ihrer Basis haben, namentlich Kupfer-, Zink-, Eisen- und Mangansalzen, der Fall. Das Melamin ist im Stande, mit salpetersaurem Silberoxyd eine Verbindung einzugehen, und man erhält dieselbe, wenn man eine concentrirte heisse Lösung von Melamin mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es bildet sich sogleich ein weisser, krystallinischer, bei dem Erkalten der Flüssigkeit noch zunehmender Niederschlag. Das salpetersaure Silberoxyd-Melamin löst sich in kochendem Weingeist, und krystallisirt beim Erkalten ohne Zersetzung aus der Lösung.

Ammelin.

Formel: $C_6 N_5 H_5 O_2$.

6 At.	Kohlenstoff	450,0
5 „	Stickstoff	875,0
5 „	Wasserstoff	62,5
2 „	Sauerstoff	200,0
1 At.	Ammelin	= 1587,5.

Das Ammelin ist ein Zersetzungsproduct des Melams und Melamins durch verdünnte Säuren, und erzeugt sich auch bei der Zersetzung des Melams durch wässeriges Kali. Bei dem Kochen des Melams mit Kalilauge zerfällt ersteres, indem 2 Atome Wasser hinzutreten, in Melamin und Ammelin.

Zu der Darstellung des Ammelins kocht man Melam mit starker

Kalilauge, trennt die Flüssigkeit, welche Ammelin, in Kali gelöst, enthält, von dem niedergeschlagenen Melamin, und versetzt hierauf dieselbe mit Essigsäure, wodurch das Ammelin als ein gallertartiger weisser Körper vollkommen niedergeschlagen wird; eben so lässt sich das Ammelin aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak oder Salmiaklösung fällen. Um das Ammelin in einem vollkommen reinen Zustande zu erhalten, ist es nöthig, dasselbe noch feucht nach dem Auswaschen (es bildet in diesem Zustande einen sehr voluminösen, weissen, nicht krystallinischen Niederschlag) in verdünnter Salpetersäure zu lösen, und die Lösung etwas zu verdampfen; es schiessen aus derselben grosse, lange, farblose, quadratische Säulen von reinem salpetersaurem Ammelin an. Diese löst man in Wasser, welchem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, und fällt das Ammelin durch ätzendes oder kohlensaures Ammoniak aus der Lösung. Das niedergeschlagene reine Ammelin ist auszuwaschen und zu trocknen. Das Ammelin bildet sich gleichfalls nebst Melamin bei dem Kochen des Melams mit verdünnter Salzsäure, und kann auf diese Weise bei dem Verdampfen der Flüssigkeit gewonnen werden, es krystallisiren nämlich hierbei salzsaures Melamin und salzsaures Ammelin heraus. Nach dem Lösen dieser Krystalle in Wasser fällt man das Ammelin aus der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch ätzendes Ammoniak. Das in den von dem Niederschlage ablaufenden Flüssigkeiten und in den Abwaschwassern enthaltene salzsaure Melamin erhält man beim Abdampfen.

Das Ammelin erscheint als ein aus blendend weissen, feinen, seidenartig-glänzenden Nadeln bestehender Körper, ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, dahingegen es von Aetzlauge und den meisten starken Säuren, mit welchen es krystallisirbare Salze erzeugt, leicht gelöst wird. Beim trocknen Erhitzen für sich lässt es Ammoniakgas entweichen, und gibt ein krystallinisches Sublimat, reines Mellon bleibt zu gleicher Zeit als ein gelber Körper zurück. Die Zersetzungsproducte des Mellons bei einer noch höheren Temperatur, Cyangas und Stickgas, sind bekannt. Wird Ammelin anhaltend mit verdünnten Säuren, namentlich mit Salpetersäure, gekocht, oder löst man es in conc. Schwefelsäure auf, so entstehen, indem 1 At. Wasser hinzutritt, Ammelid und salpetersaures Ammoniak, bei längerer Einwirkung bildet sich Cyanurensäure. Bei dem Schmelzen mit Kalihydrat erzeugen sich, indem die Elemente von 1 At. Wasser hinzutreten, Ammoniak, welches gleichzeitig mit Wasserdämpfen unter heftigem Aufbrausen entweicht, und cyansaures Kali, letzteres bleibt als ein klares, leichtflüssiges Salz, welches nach dem Erkalten zu einer weissen, durchscheinenden, krystallinischen Masse erstarrt,

zurück. Die basischen Eigenschaften des Ammelins sind bei Weitem weniger scharf ausgeprägt, als die des Melamins, es zeigt keine alkalische Reaction, zerlegt nicht die Ammoniaksalze, und vereinigt sich auch nicht mit organischen Säuren. Mit starken Säuren z. B. mit Salpetersäure bildet es jedoch krystallinische, sauer reagirende Salze, welche partiell schon beim Uebergiessen mit reinem Wasser, unter Fällung von Ammelin und Erzeugung saurer Verbindungen, zerlegt werden, wesshalb zu der Lösung dieser Salze etwas angesäuertes Wasser genommen werden muss. In seinen Verbindungen mit Säuren verhält sich das Ammelin, wie das Melamin, und es ist gewissermaassen als Melamin, in welchem das Ammoniak im Paarling durch 2 At. Wasser vertreten ist, zu betrachten. Wenn eine Lösung von salpetersaurem Ammelin mit den Salzen vieler schweren Metalloxyde vermischt wird, so bilden sich, ähnlich wie bei den Melaminsalzen, basische, wasserfreie, krystallinische Doppelsalze, welche aus 1 At. Säure, 1 At. Ammelin und 1 At. Metalloxyd zusammengesetzt sind. Unter diesen Doppelsalzen verdient besonders das salpetersaure Silberoxyd-Ammelin, welches man als einen weissen, krystallinischen Niederschlag bei der Vermischung von Lösungen des salpetersauren Silberoxyds und des salpetersauren Ammelins erhält, Erwähnung. Beim Trocknen verliert diese Verbindung ihr Wasser (Liebig). Diejenigen Salze, welche das Ammelin mit Sauerstoffsäuren einzugehen im Stande ist, enthalten, wie die entsprechenden Ammoniaksalze, 1 At. Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können. Das salpetersaure Ammelin krystallisirt in ansehnlichen, breiten Blättern oder in langen, quadratischen Säulen, und seine Lösung in concentrirter Salpetersäure lässt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, kochen und abdampfen. Für sich erhitzt, schmilzt das Salz und lässt Ammelid als einen weissen Körper zurück, zu gleicher Zeit entwickeln sich Salpetersäure und die bekannten Zersetzungsproducte des salpetersauren Ammoniaks (Stickoxydul und Wasser).

Ammelid.

Formel: $C_{12}\ N_9\ H_9\ O_6$.

12 At.	Kohlenstoff	=	900,0
9 „	Stickstoff	=	1575,0
9 „	Wasserstoff	=	112,5
6 „	Sauerstoff	=	600,0
1 „	Ammelid	=	3187,5.

Das Ammelid erzeugt sich, wenn man Melam in erwärmter Salpetersäure von 1,49 auflöst, und ist ferner ein Zersetzungsproduct des Ammelins und Melamins durch Salpetersäure, gleichwie des

Melams und Ammelins durch concentrirte Schwefelsäure. Am vortheilhaftesten bereitet man das Ammelid, wenn man Melam oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung mit Alkohol versetzt, und den gebildeten, dicken, weissen Niederschlag, das Ammelid, durch Auswaschen mit Wasser von aller Säure befreit. Zur vollständigen Reinigung des Ammelids ist es nöthig, dasselbe nochmals in Salpetersäure zu lösen, und aus der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak zu fällen.

Das Ammelid ist ein weisses, dem Ammelin sehr ähnliches, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches ohne alle basischen Eigenschaften und überhaupt nur von geringer Verbindungsfähigkeit ist. Es verbindet sich zwar noch mit Säuren, und gibt namentlich mit Salpetersäure eine krystallinische Verbindung; da jedoch Wasser sowohl als Weingeist diesen Verbindungen die Säure schon vollständig entziehen, so dürften dieselben kaum als Salze zu betrachten sein.

In Alkalien, namentlich in Aetzkali, ist das Ammelid löslich. Aus sauren Lösungen wird das Ammelid, eben so wie das Ammelin, durch kohlensaure Alkalien mit weisser Farbe niedergeschlagen. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure gibt es Cyanurensäure und Ammoniak, und beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Cyansäure und Ammoniak. Man kennt jedoch Verbindungen des Ammelids mit Silberoxyd und mit salpetersaurem Silberoxyd. Erstere besteht nach Knapp aus $2\,Ag\,O + C_{12}\,N_9\,H_7\,O_4$, letztere aus $2\,(Ag\,O + N\,O_5) + C_{12}\,N_9\,H_9\,O_6$. Letztere erhält man nach Knapp, wenn man in Salpetersäure gelöstes Ammelid unter Erwärmen mit soviel Wasser verdünnt, dass nach vollständigem Erkalten Alles gelöst bleibt, und sodann reines salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss zusetzt. Es sondern sich gelbliche Krystalle ab. Hat man aber beide Lösungen, sowohl die des Ammelids in Salpetersäure, als auch die des salpetersauren Silberoxyds zuvor erwärmt, so bleibt Alles klar, und erst durch Ammoniak wird ein reichlicher, weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit Leichtigkeit löslicher Niederschlag abgesondert. Das genannte Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird jedoch von Salpetersäure leicht gelöst, färbt sich am Lichte ziemlich leicht, ist in einem hohen Grade hygroscopisch, und hinterlässt beim Erhitzen in einer Röhre unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Cyansäure regulinisches Silber. Knapp betrachtet diese Verbindung als ein Doppelsalz, in welchem Wasser und Silberoxyd die Basen, Ammelid und Salpetersäure die Säuren sind, legt also hiernach dem Ammelid die Eigenschaften einer Säure bei. Der Leichtigkeit gemäss, mit welcher sich das Ammelid in Kali löst, könnte man dem Ersteren allerdings

gleichfalls die Eigenschaften einer Säure beilegen, jedoch hat man umsonst versucht, diesen Körper mit andern Basen, als z. B. Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd zu verbinden, und seine, wenn auch noch so lockere Verbindung mit Salpetersäure spricht gleichfalls gegen diese Annahme. Der Charakter des Ammelids ist also durchaus nicht scharf auszusprechen. Das Ammelid kann als eine gepaarte Ammoniakverbindung, sowie das Ammelin, betrachtet werden, und enthält 2 At. Paarling und 1 At. Ammoniak. Wir können zu der Annahme berechtigt sein, dass sich das Ammelin aus dem Melamin erzeugt, indem Ammoniak aus dem Paarling ausgeschieden wird, und dafür 2 At. Wasser in die Verbindung aufgenommen werden; wird aus 2 At. Ammelin 1 At. Ammoniak ausgeschieden, so erhält man das Ammelid. Nach dieser Ansicht verhalten sich die genannten Verbindungen eben so zu dem Mellon, wie der Harnstoff zu dem Cyan.

Eine andere, wenigstens eben so wahrscheinliche Theorie, als die eben kürzlich mitgetheilte, hat Liebig über die Zusammensetzung des Melamins, Ammelins und Ammelids aufgestellt. Nach ihm enthalten diese Stoffe dasselbe Radical, wie die Cyanursäure, und ausserdem eine aus 3 At. N; und 3 At. H bestehende Verbindung, welcher er den Anfangsbuchstaben M gibt. Die Cyanursäure ist Anfangs- und Endpunkt dieser Reihe, und die basischen Eigenschaften des Melamins, Ammelins und Ammelids verringern sich mit der Quantität Sauerstoff, welche in ihr Radical aufgenommen wird, oder, mit andern Worten gesagt, in demjenigen Verhältnisse, als die Sauerstoffatome zunehmen. In dem Melamin sind 6 At. Sauerstoff der Cyanursäure durch 3 M (N_3 H_3), in dem Ammelin 4 At. Sauerstoff durch 2 M vertreten, beide Körper sind, wie wir gesehen haben, Salzbasen. Das Ammelid, welches, wie angegeben, fast gar keine basischen Eigenschaften mehr zeigt, enthält auf 1½ At. M 3 At. Sauerstoff, und durch weitere Vertretung von allem M durch Sauerstoff erzeugt sich wiederum Cyanursäure. Beikommendes Schema veranschaulicht das Mitgetheilte noch mehr:

$$Cy_3\ O_6 + H_3 = \text{Cyanursäure}$$
$$Cy_3\ M_3 + H_3 = \text{Melamin}$$
$$Cy_3\ M_2\ O_2 + H_3 = \text{Ammelin}$$
$$Cy_3\ M_{1 1/2}\ O_3 + H_3 = \text{Ammelid}$$
$$Cy_3\ O_3\ O_3 + H_3 = \text{Cyanursäure.}$$

Die Cyanursäure zeigt in ihrem Verhalten Aehnlichkeit mit der Phosphorsäure, das Melamin mit dem Ammoniak oder auch mit dem Phosphorwasserstoff; gleich dem Ammoniak vereinigt sich das Melamin mit Wasserstoffsäuren direct und ohne Zutritt von Wasser; um mit

Sauerstoffsäuren Verbindungen einzugehen, ist jedoch der Zutritt von 1 At. Wasser erforderlich.

Nach der Betrachtung dieser, nur im weitern Sinne den organischen Salzbasen zuzuzählenden Körper wenden wir uns zu den eigentlichen Alkaloiden, und beginnen die Beschreibung der

I. Abtheilung derselben,

nämlich **der flüchtigen, theilweise sauerstofffreien, theilweise sauerstoffhaltigen Alkaloide**, mit dem

Anilin.

Synonyme: Von Unverdorben *Krystallin*, von Runge *Kyanol*, von Zinin *Benzidam*, von Laurent *Amidophenas*, von Anderen auch wohl *Amaphenas* genannt. Der Name Anilin ist von Anil entnommen, welches letztere nichts ist, als der mit Indigo identische Farbstoff, und knüpft sich an die Beziehung dieser Salzbase zu gewissen Klassen von Verbindungen. Der ältere Name Krystallin ist von den charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers entlehnt, denn er bildet leicht krystallisirbare Salze. Der Name Kyanol (Blauöl) ist aus *κυανεος* und oleum zusammengesetzt, und berücksichtigt das charakteristische Verhalten dieses Körpers gegen Chlorkalklösung. Der Name Benzidam ist aus Benzid und Amid zusammengesetzt; Benzid ist ein dem Benzin fast gleich zusammengesetzter und mit demselben sonst auch nahe übereinstimmender, jedoch noch nicht für sich dargestellter Körper, und muthmaasslich in mehreren von Mitscherlich dargestellten Verbindungen enthalten; was Amid bedeutet, möchte wohl als bekannt vorausgesetzt werden können. Der concentrirte Name Amidophenas ist aus Amid und Phensäure zusammengesetzt, d. h. Phensäure, worin der Sauerstoff durch Amid vertreten ist, die Endyslbe as soll bezeichnen, dass nur 1 Aeq. vertreten ist.

Formel: $C_{12} H_7 N$.

12 At.	Kohlenstoff	=	900,0
7 „	Wasserstoff	=	87,5
1 „	Stickstoff	=	175,0
1 At.	Anilin	=	1162,5 (Fritzsche).

Das Anilin kann als ein Substitutionsproduct betrachtet werden, als ein Ammoniak, in welchem das dritte Wasserstoff-Aequivalent durch ein zusammengesetztes Radical, durch Phenyl ($C_{12} H_5$) vertreten ist. $C_{12} H_5, N H_2$ (Wurtz).

Geschichtliches: Unverdorben erhielt bei der Destillation von Knochen und anderen animalischen Körpern in dem beweglichen, sich hierbei erzeugenden Oel mehrere basische Verbindungen, und unter diesen einen neuen, von ihm mit dem Namen Krystallin bezeichneten Körper. Vielleicht ist das Anilin auch in den von Unverdorben und Zeise dargestellten Brandölen des Tabaks, welche sich als Producte der trockenen Destillation des Tabaks in dem Tabaksrauch vorfinden, enthalten. Unverdorben erhielt diese Brandöle in einem ungereinigten, Zeise in einem gereinigten Zustande. Denselben Körper erhielt Runge aus dem Steinkohlentheer, Zinin bei der Einwirkung von Hydrothionsäure auf das Nitrobenzid, und beide Chemiker glaubten gleichfalls, eigenthümliche, neue Körper bei ihrer Arbeit aufgefunden zu haben. Runge nannte seinen Körper Kyanol, Zinin den seinigen Benzidam, A. W. Hofmann bewies die Identität des Kyanols, Benzidams und Krystallins mit dem Anilin. Fritzsche, der das Anilin wenn auch nicht entdeckte, doch genau bestimmte, erhielt das Anilin als Zersetzungsproduct der Anthranilsäure und anthranilsauren Salze; er zeigte, dass sich bei der Darstellung desselben auf die so eben erwähnte Weise von den Bestandtheilen der krystallisirten Anthranilsäure die Elemente von 2 At. Kohlensäure trennen und sich Anilin erzeugt.

$$C_{14}\,H_7\,N\,O_4 - 2\,C\,O_2 = C_{12}\,H_7\,N = 1\text{ At. Anilin.}$$

Es darf jedoch hier nicht unerwähnt bleiben, dass zu der Zeit dieser Arbeiten von Fritzsche, Erdmann bereits mit seiner umfangreichen Untersuchung über die Zersetzungsproducte des Indigos durch Chlor u. s. w. beschäftigt war. Hoffmann erhielt das Anilin bei dem Schmelzen des von Laurent und Erdmann beinahe zu gleicher Zeit entdeckten Isatins mit festem Kalihydrat. Wenn Isatin in einer tubulirten Retorte mit kaustischem Kali übergossen wird, so färbt es sich dunkelroth, fast schwarz, bei dem Erwärmen lösen sich die Krystalle mit derselben Farbe auf, bei dem Sieden der Flüssigkeit nimmt sie pomeranzengelbe Färbung an, und enthält nunmehr isatinsaures Kali. Destillations-Producte desselben sind reines Wasser, freies Wasserstoffgas, letzteres besonders gegen das Ende der Operation, und ein farbloses Oel, welches alle Eigenschaften des reinen Anilins zeigt. Folgendes Schema veranschaulicht die beschriebene Zersetzung:

$$\underset{\text{Isatin.}}{C_{16}\,H_5\,N\,O_4} + 4\,(K\,O + H\,O) =$$

$$\underset{\text{Anilin.}}{C_{12}\,H_7\,N} + 4\,(K\,O + C\,O_2) + 2\,H.$$

Ferner erhielt Hofmann Anilin bei dem Versetzen einer weingeistigen Lösung des Benzins mit etwas Zink und Salzsäure, und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn Nitrotoluid (Protonitrobenzoen) über glühenden Kalk geleitet wird. Die letzt erwähnte Darstellungs-Methode wird auch von Muspratt bestätigt. Es stellt sich demgemäss auf evidente Weise fest, dass das Nitrobenzoen durch Einwirkung des Kalkes bei einer hohen Temperatur dieselbe Metamorphose erleidet, welche die Anthranilsäure unter gleichen Bedingungen zeigt. Das Nitrobenzoen bildet, für sich durch eine erhitzte Glasröhre geleitet, kein Anilin. Bei einer nicht sehr hohen Temperatur destillirt das Nitrobenzoen, ohne Zersetzung zu erleiden, über, und bei sehr gesteigerter Wärme verbrennt Alles unter Bildung eines schwarzen Rauches (Hofmann und Muspratt). Ferner erzeugt sich Anilin bei der gegenseitigen Einwirkung von Spirol und Ammoniak bei vermehrtem Drucke. Laurents Beobachtungen sind den so eben angeführten von Hofmann gleich. Sehr kleine Quantitäten von Anilin entstehen nach Hofmann und Muspratt, wenn Spiroylamidsäure (Salicylamid), nach Cahours dargestellt, in Dampfgestalt langsam bei hoher Temperatur auf schwach rothglühenden Kalk einwirkt. Das Destillat zeigt die Reactionen des Anilins, namentlich entsteht beim Umsetzen mit einer Chlorkalklösung die charakteristische blaue Färbung, und Fichtenspäne nehmen nach dem Eintauchen in Säure die tief pomeranzengelbe Färbung an. Kaustischer Baryt wirkt wie Aetzkalk auf Salicylamid. Wie schon (S. 14) bemerkt, betrachtet Redtenbacher, und mit ihm Rohleder und Wertheim, das Piperin als eine neutrale Verbindung einer stickstoffhaltigen Säure mit Anilin, und sie wollen ausserdem auch noch die entsprechende saure Verbindung dargestellt haben. Letztere soll nach ihnen auf 2 Aeq. Säure 1 Aeq. Anilin enthalten. Auch Gerhardt und Nicholson haben sich viel mit den Untersuchungen des Anilins und den Verbindungen desselben beschäftigt.

Darstellungs-Methoden: Die Gewinnung des Anilins aus dem Steinkohlentheer nach Hofmanns Vorschrift ist umständlich, und liefert nur geringe Ausbeute, höchstens 1% Anilin und Chinolin. Hofmann verarbeitete auf die sogleich näher auseinander zu setzende Methode 1600—2000 ℔ Theeröl aus der Sell'schen Asphaltfabrik zu Offenbach. Roher, aus belgischen Gasfabriken bezogener Steinkohlentheer wird in grossen eisernen Retorten der Destillation unterworfen; anfangs destilliren leichte Oele über, welche sich auf geeignete Weise zu Kautschuklösungen verwenden lassen, später destilliren schwere Oele über, für deren besondere Auffangung durch Wechseln der Vorlage Sorge getragen werden muss. In der Retorte bleibt eine

schwarze Flüssigkeit von zäher Beschaffenheit zurück, welche nach dem Erkalten eine glänzende, elastische Masse bildet. Während der Destillation entwickelt sich fortwährend Ammoniak, welches grösstentheils von den Destillaten aufgenommen wird. Hofmann schüttelt nun etwa 500—600 Kilogramm dieser letzt genannten schweren Oele in hinreichend geräumigen, gläsernen Ballons stark mit roher, concentrirter Salzsäure, wodurch Anilin und Chinolin (Leukol) gelöst werden, und filtrirt diese saure Lösung durch graues Maculaturpapier oder auch durch Tücher, damit sich die nicht basischen Oele absondern. Das Filtrat wird, nachdem es in eine geräumige, kupferne Blase geschüttet ist, mit einem Ueberschuss von Kalkmilch der Destillation unterworfen, wobei salzsaurer Kalk gebildet, und Anilin und Chinolin aus der Verbindung mit Salzsäure abgeschieden werden. Man muss, um jedem Verluste vorzubeugen, bei dem Mischen der Masse mit Kalkmilch die Vorsicht gebrauchen, einen gut schliessenden Helm so rasch als möglich auf die Blase zu setzen, indem die Masse unter sehr beträchtlicher Erhitzung alsbald sehr betäubende Dämpfe in Menge ausstösst. Anfänglich destillirt eine milchweisse Flüssigkeit über, auf welcher Tropfen eines bräunlichschwarzen Oeles schwimmen, welches einen sehr betäubenden, dem sich bei dem Mischen mit Kalkmilch entwickelnden, ähnlichen Geruch (vielleicht nach Picolin) besitzt. Diese eben erwähnte milchweisse Flüssigkeit klärt sich beim Versetzen mit Salzsäure, und gibt, nachdem sie concentrirt und mit Aetzlauge vermischt ist, Oeltropfen von demselben, erwähnten Geruch. Später vermindert sich dieser Geruch, und hört, nachdem ungefähr die Hälfte überdestillirt ist, auf, und das Destillat nimmt einen, dem Bittermandelöl entfernt ähnlichen Geruch an; sobald dieser eintritt, ist es Zeit, eine andere Vorlage anzulegen. Was jetzt überdestillirt, besteht anfänglich aus Anilin nebst einem andern flüchtigen, betäubend riechenden, noch nicht genauer untersuchten Oele, welches der salzsauren Lösung mechanisch beim Filtriren gefolgt, und mit überdestillirt ist, es enthält entweder Picolin oder auch das Runge'sche Pyrrol. Sobald aber das Destillat eine Lösung von Chlorkalk nicht mehr violett fällt, ist die Vorlage abermals zu wechseln, und was nun noch übergeht, besteht grösstentheils aus Chinolin und einigen indifferenten Oelen. Das in der zweiten Vorlage enthaltene, anilinhaltige Destillat wird in Aether gelöst, und mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure geschüttelt. Die saure Flüssigkeit giesst man, nachdem die ätherische, die nicht basischen Oele enthaltende Flüssigkeit abgesondert ist, in einen engen, hohen Cylinder, und fügt, um sie zu zersetzen, Kalihydrat oder eine concentrirte Aetzlauge hinzu. Kohlensaures Kali oder Natron würde die Zersetzung zwar gleichfalls be-

wirken, die Anwendung dieser Körper muss jedoch vermieden werden, weil von dem entweichenden kohlensauren Gas eine Menge Oeldämpfe mit fortgerissen werden. Wenn sich die Basen nicht als eine homogene, hohe, mit der Pipette abzunehmende Schicht auf der Oberfläche des Fluidums absondern, sondern nur ausserordentlich kleine, im geronnenen Zustande die ganze Flüssigkeit erfüllende und sich nicht vereinigende Tropfen bilden, so setzt man Kochsalz zu, und lässt einige Tage hindurch bei mässiger Wärme stehen. Das abgesonderte, Anilin- und Chinolinhaltende Oel wird nur so lange der Destillation unterworfen, als Chlorkalklösung durch violette Färbung noch die Gegenwart von Anilin anzeigt; diese Reaction wird, wenn ungefähr $^4/_5$ der Flüssigkeit übergegangen sind, meistens aufhören, und in der Retorte bleibt Chinolin zurück. Das gelbe, ölartige, anilinhaltige Destillat versetzt man in einer hohen Flasche oder einem verschlossenen Glascylinder mit der gleichen Gewichtsmenge geschmolzenen Kalihydrats, und überlässt dasselbe mehrere Tage der Ruhe. Das Kalihydrat entzieht dem Destillat das Wasser, wodurch am Boden des Cylinders oder der Flasche eine Schicht Kalilauge entsteht, das Anilin schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und kann vorsichtig mit einer trocknen Pipette abgenommen werden. Um es zu reinigen, wird es in einem Strome trocknen Wasserstoffgases destillirt; das erste Viertel des Destillates, welches übergeht, ist unreines, Wasser und vielleicht auch Spuren von Ammoniak enthaltendes Anilin, und ist besonders aufzufangen, eben so muss die Destillation, wenn etwa noch ein Viertel der Flüssigkeit zurück ist, unterbrochen werden, der Rückstand ist nämlich Chinolin; Chlorkalklösung wird dadurch nur in einem sehr geringen Grade violett gefärbt, das zweite Destillat ist meistens reines Anilin. Diese so eben beschriebene Trennung des Chinolins und Anilins beruht natürlicher Weise auf der Flüchtigkeit der beiden Alkaloide, und ist vollkommen genügend, um dieselben im reinen Zustande zu erhalten. Sollte das erhaltene Anilin durch einen penetrant-widerlichen, betäubenden Geruch sich als ein unreines Präparat zu erkennen geben, so ist es mit Kleesäure zu neutralisiren, das kleesaure Anilin durch mehrmaliges Umkrystallisiren der geistigen Lösung zu reinigen, und wiederum vermittelst Kali aus dem kleesauren Salze ein vollkommen reines Präparat darzustellen. Die Menge dieses widerlich riechenden Körpers ist jedoch so gering, dass durch denselben auf die Analyse nicht influirt wird.

Gewinnung aus Anthranilsäure ($C_{14} H_7 N O_4$) nach Fritzsche: Pulverisirter Indigo wird in eine höchst concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronlauge eingetragen. Anfänglich findet bei dem Kochen des Indigblaues mit Kalilauge nur eine geringe Einwirkung Statt, ob-

schon gelbe Färbung der Flüssigkeit eintritt; nur erst bei fortgesetztem Kochen und wenn die Temperatur der Flüssigkeit etwa auf 150° C. gestiegen ist, wird die Einwirkung energisch und die Zersetzung vollständig, wobei die Farbe des Indigblaues gänzlich zerstört wird, und die Flüssigkeit eine gelbrothe Färbung annimmt. In der Flüssigkeit schwimmt eine dunkel gefärbte, braunrothe Substanz umher, welche jedoch nur als Nebenproduct zu betrachten ist, und beim fortgesetzten Eintragen von Indigo tritt Ausscheidung kleiner Krystalle ein; es ist zweckmässig, dann die Arbeit zu unterbrechen, obschon noch immer überschüssiges Kali vorhanden ist. Die erhaltene braunrothe Masse von anthranilsaurem Kali wird in einer Retorte erhitzt, es erfolgt starkes Aufblähen der Masse, und Anilin destillirt als ein Körper von ölartiger Beschaffenheit und brauner Farbe zugleich mit ammoniakhaltigem Wasser über, auch etwas Anthranilsäure wird mit übergerissen. Um das Anilin von demselben zu befreien, muss es über Kalihydrat in einem Strome kohlensauren Gases rectificirt werden. Man erhält so ein farbloses Product, dessen Menge nach Fritzsche 18—20% des angewandten Indigos beträgt.

Gewinnung aus Nitrobenzid nach Zinin: In eine weingeistige, mit Ammoniak gesättigte Lösung des Nitrobenzids ($C_{12} H_5 N O_4$) wird Hydrothionsäure geleitet, es erfolgt anfänglich Abscheidung von Schwefel, und sodann nach längerem Stehenlassen und Abkühlen bis auf 0° Erstarren zu einer gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Masse. Es wird hierauf gekocht, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und das Filtrat in einer Retorte der Destillation unterworfen. Es entstehen zwei Schichten von Flüssigkeiten, deren untere, unreines Anilin, durch wiederholte Destillation zu reinigen ist.

Das Anilin ist eine einigermaassen ölähnliche, farblose, in den Farben des Regenbogens schillernde, leicht bewegliche, weinartig-gewürzhaft, nicht für Jedermann angenehm riechende und scharf gewürzhaft brennend schmeckende Flüssigkeit. Das Anilin ist für sich, sowie auch in seiner wässerigen Lösung, ohne Wirkung auf Curcuma- und geröthetes Lackmuspapier, dagegen grünt es die violette Farbe der Dahlien deutlich; es übt eine starke lichtbrechende Kraft aus, ohne jedoch, wie Laurent beobachtet hat, Ablenkung des polarisirten Strahles zu veranlassen (die Polarisations-Ebenen zu drehen); die Elektricität leitet es nach Einigen in einem sehr geringen Grade, nach Anderen gar nicht. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, wobei es einen, schon nach einigen Augenblicken verschwindenden Fettflecken auf Papier macht, sein Siedepunkt wird von Hofmann auf 182°, von Fritzsche auf 228° angegeben. Eben so wird sein spec. Gewicht bei 16° von Hof-

mann auf 1,020, von Fritzsche aber auf 1,028 gesetzt; bei —20° tritt noch kein Erstarren des Anilins ein, es behält bei dieser Temperatur seine Flüssigkeit und Leichtbeweglichkeit bei. Mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, erfolgt Entzündung mit glänzender Flamme und reichlichem Absatz von Kohle. Nähert man einer Lösung des Anilins ein mit Chlorwasserstoff befeuchtetes Glasstäbchen, so entstehen wie beim Ammoniak weisse Nebel; Salpetersäure zeigt unter gleichen Umständen ähnliche, obschon schwächere Erscheinungen. Das Anilin wird vom Wasser in nicht allzugrosser Menge aufgenommen, 100 Th. Wasser lösen 21 Th. Anilin zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche bei der Destillation des Anilins mit dem ersten Drittel des Destillats übergehen; seine kalte wässerige Lösung trübt sich, wie die des Coniins, beim Erwärmen. Aether entzieht dem Wasser das aufgelöste Anilin, sowie es auch durch reine und kohlensaure Alkalien, Kochsalz und Bittersalz aus seiner wässerigen Lösung ausgeschieden wird. Nach Hofmann soll nur solches Anilin, welches noch mit dem riechenden Körper verunreinigt ist, die eben erwähnten Anomalien der wässerigen Coniinlösung, sich nämlich beim Erwärmen zu trüben, zeigen. Ganz reines Anilin soll sich nach Hofmann im Wasser um so reichlicher lösen, je höher die Temperatur ist, und eine siedend gesättigte Lösung soll beim Erkalten milchweiss werden. Mit Alkohol, Holzgeist, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen ist das Anilin in allen Verhältnissen mischbar. Schwefel löst es in der Siedhitze in beträchtlicher Menge auf, in der Kälte krystallisirt jedoch der gelöste Schwefel in schönen, glänzenden Säulen wiederum aus, eben so werden Phosphor, Jod, Campher und Geigenharz, Kautschuk kaum, nicht aber Arsen und Copal von dem Anilin aufgenommen. Das Anilin wirkt energisch auf lebende Thiere; nach Runge sollen Blutegel durch Einsenken in eine wässerige Lösung des Anilins getödtet werden. Hofmann gab einem Kaninchen 0,5 Gramm desselben, es erfolgten heftige Zufälle, jedoch keine Tödtung des Thieres. Anilin bewirkt keine Erweiterung der Pupille, wie dieses bei manchen anderen Alkaloiden der Fall ist; auf Zusatz von Eiweisslösung erfolgt, ähnlich wie bei der Rungeschen Carbolsäure, Coagulation. Das Anilin absorbirt, wenn es der Luft ausgesetzt wird, Sauerstoff, färbt sich zuerst gelb, dann braun, und lässt einen dunklen, harzähnlichen Körper fallen, welcher nach Fritzsche mit dem, das Anilin bei der Darstellung verunreinigenden von gleicher Beschaffenheit sein soll (?). Das Anilin muss demgemäss vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahrt werden, und bei seiner Bereitung der Zutritt der Luft möglichst ausgeschlossen sein. Bei erhöhter Temperatur

geht diese Zersetzung noch viel rascher vor sich, weshalb es angemessen ist, das Anilin in einem Strome von Wasserstoffgas oder Kohlensäure, womit es sich nicht verbindet, zu destilliren. Doch glückt nach Hofmann's Versuchen auch schnelle Destillation über freiem Feuer ohne diese Cautelen. Mit verdünnter Salpetersäure mischt sich das Anilin ohne Zersetzung. Wenn es im wasserfreien Zustande mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure vermischt wird, so färbt es sich, einer Lösung des Kupferoxyd-Ammoniaks ähnlich, schön blau oder grün, wird bei dem gelindesten Erwärmen gelb, es erfolgt starke Reaction, es tritt sehr häufig Explosion mit mit ausserordentlicher Wärmeentwickelung ein, die Flüssigkeit durchläuft alle Farbennuançen bis zum dunkelsten Scharlachroth, und zuletzt erhält man krystallisirte Pikrinsäure. Der Uebergang des Anilins in die Pikrinsäure ist leicht zu erklären, der ganze Kohlenstoffgehalt der Basis ist in der Pikrinsäure enthalten, und 1 Aeq. Anilin und 6 Aeq. Salpetersäure enthalten die Elemente von 1 Aeq. Pikrinsäure, 4 Aeq. Untersalpetersäure und 4 Aeq. Wasser. Anilin, mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, erstarrt zu einem Brei von Manganhyperoxydhydrat; in der abfiltrirten Flüssigkeit ist Kleesäure enthalten, und der Stickstoff der Basis findet sich als Ammoniak wieder. Eine wässerige Lösung der Chromsäure fällt Anilin und die gelösten Anilinsalze nach Fritzsche dunkelgrün, später färbt sich der Niederschlag schwarzblau, und es erzeugt sich zu gleicher Zeit Chromoxyd, welches nach dem Verbrennen des Niederschlages in beträchtlicher Menge zurückbleibt; ähnliche Reactionen zeigen nach Hofmann Naphthalidin und dessen Salze. Wasserfreies Anilin entzündet sich, wenn es mit trockner Chromsäure in Berührung gebracht wird, verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines angenehmen Geruches und Zurücklassung von Chromoxyd. Eine der charakteristischsten Reactionen des Anilins ist die bereits mehr erwähnte gegen Chlorkalklösung; durch die hierbei eintretende prächtige, violette Färbung, welche nach Runge durch Zusatz von Säuren augenblicklich in das Hochrothe übergeht, unterscheidet sich das Anilin von dem Nicotin, Coniin, Sinammin und Chinolin. Diese violette Färbung ist jedoch von einer sehr ephemeren Beschaffenheit, schon nach Verlauf von einigen Minuten bedeckt sich die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut, und die blaue Färbung geht in eine Schmutzigrothe über. Eine geistige Lösung des Anilins zeigt die Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk in einem geringeren Grade, eine Lösung in Aether gar nicht. Naphthalidin nimmt auf Zusatz einer Chlorkalklösung zwar auch eine schwach violette Färbung an, welche jedoch mit der des Anilins unter keinen

Verhältnissen verwechselt werden kann. Runge führt als eine charakteristische Eigenschaft der Anilinsalze an, dass dieselben Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb färben; da jedoch reines Anilin diese Eigenschaft nicht, Leukolsalze, obschon dieses von Runge negirt wird, dennoch diese Reaction nach einiger Zeit gleichfalls zeigen, so ist, wie im Allgemeinen, so auch hier im Besondern auf solche Farben-Aenderungen kein besonderes Gewicht zu legen. Nach Runge zeigt auch Chlorgold gegen Anilin ausgezeichnete Reaction. Wird nämlich auf eine Porzellanplatte, welche bis zu 100° erwärmt und mit einer Chlorgoldlösung bestrichen ist, ein Tropfen wässeriges Anilin gebracht, so erzeugt sich alsbald ein purpurfarbiger Fleck, welcher schnell blaue Ränder bekommt, und beim Trocknen blaugraue Färbung annimmt. Eisenoxydulsalze und Eisenoxydsalze werden durch Anilin unter Ausscheidung von Eisenoxydulhydrat und Eisenoxydhydrat zersetzt. Dessgleichen werden aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Zinkoxyd Thonerde und Zinkoxyd durch Anilin ausgeschieden. Kupfervitriol und Chlorkupfer fällen das Anilin zeisiggrün und krystallinisch; letzterer Niederschlag schwärzt sich bei Ueberschuss der Kupferlösung besonders schnell. Quecksilberchlorid wird durch Anilin weiss, Platin- wie Palladiumchlorid prachtvoll pomeranzengelb, Zinnchlorid und Chlorantimon reichlich weiss und käsig gefällt. Bleizucker und Bleiessig werden durch Anilin nur schwach getrübt. Wenn man eine Lösung des Anilins in Schwefelsäure mit Bleihyperoxyd kocht, so entwickelt sich kohlensaures Gas; die blaue Flüssigkeit verbreitet den Geruch nach Ameisensäure, und aus der wiederum farblos gewordenen Lösung entbindet Kalkhydrat eine beträchtliche Menge Ammoniak. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anilin erzeugen sich je nach der mehr oder minder langen Dauer der Einwirkung Producte, von denen die mit Chlor aus

$$C_{12}\ H_6\ Cl\ N$$
$$C_{12}\ H_4\ Cl_3\ N$$

und die mit Brom aus

$$C_{12}\ H_6\ Br\ N$$
$$C_{12}\ H_4\ Br_3\ N$$

nach Hofmann's Angaben bestehen, und welche Verbindungen sich als Basen verhalten. Wenn man einen Strom von Chlorgas in Anilin leitet, so wird das Letztere unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Erzeugung von Salzsäure zu einer theerartigen Masse, welche die Mündung der Glasröhre verstopft. Um diesem Uebelstande zu begegnen, ist es nach Hofmann's Vorschlage zweckmässig, entweder das Anilin mit Wasser zu mischen, oder noch besser eine

Lösung desselben in Alkohol oder Salzsäure der Einwirkung des Chlorstromes auszusetzen. Auf diese Weise nimmt die Flüssigkeit eine blaue, dann violette, endlich schwarze Färbung an, und die genannte theerähnliche Masse bleibt in der Flüssigkeit suspendirt. Wenn die Einwirkung des Chlors vollständig geschehen, und die Flüssigkeit erkaltet ist, sondert sich die schwarze Masse als ein harzähnlicher, spröder, zerreiblicher Körper am Boden des Gefässes ab. Wird diese zerriebene Masse mit Wasser der Destillation in einer Retorte unterworfen, so geht eine aus $C_{12}\,H_4\,Cl_3$ N bestehende, auf dem Destillate in der Vorlage schwimmende, sich zu weissen Schuppen verdichtende Verbindung, das sogenannte Chlorindatmit über. Es bildet einen eigenthümlich riechenden, in kaltem Alkohol und siedendem Wasser löslichen, nicht sauer reagirenden Körper. Später, nachdem die wässerige Flüssigkeit überdestillirt ist, geräth die zurückbleibende Masse in Fluss, es entwickelt sich bei steigender Temperatur Salzsäure, und es erscheint ein gelbes, widerlich riechendes, später krystallinisch im Retortenhals erstarrendes Oel, welches die sogenannte Chlorspirolsäure (Chlorindoptensäure) ist. In der Retorte bleibt als Rückstand poröse Kohle. Die Bildung des Chlorindatmits und der Chlorindoptensäure aus dem Anilin ist ohne Schwierigkeit erklärbar. Beide Körper enthalten eben soviel Kohlenstoffäquivalente, als die Basis; der Wasserstoff ist partiell durch das Chlor vertreten, und ist partiell mit dem Stickstoff als Ammoniak ausgetreten. Durch conc. siedende Chlorwasserstoffsäure wird das wasserfreie Anilin, wenn eine beträchtliche Menge chlorsauren Kalis in die siedende Mischung geworfen wird, in Chloranilin und Chlorspirolsäure (Chlorindoptensäure), welche durch Kochen mit Alkohol von dem Chloranil getrennt werden kann, umgestaltet. Wenn man eine, mit einem gleichen Theile Weingeist versetzte Lösung eines Anilinsalzes mit einer Lösung von chlorsaurem Kali, der Chlorwasserstoff zugesetzt ist, vermischt, so erzeugt sich ein schöner, indigfarbener Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen, einen dunkelgrauen, zusammengeschrumpften Körper darstellt. Nach Fritzsche besteht er aus $C_{24}\,H_{10}$ N Cl O. Wird die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampft, so erhält man einen rothbraunen, harzähnlichen Körper im Rückstande, welcher beim Erhitzen mit etwas Chlorwasserstoff und chlorsaurem Kali leicht chlorige Säure entwickelt und Krystalle von Chloranil bildet. Brom wirkt gleichfalls zersetzend auf das Anilin, jedoch auf andere Weise, als das Chlor. Wenn man Bromwasser mit einer Lösung des Anilins in Salzsäure versetzt, so entsteht augenblicklich ein weisser, etwas ins Bläuliche spielender, schnell krystallinisch werdender Niederschlag,

wobei sich zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoff bildet. Keines der übrigen tropfbarflüssigen Alkaloide zeigt ein ähnliches Verhalten. Diese Verbindung wird von Fritzsche Bromaniloid genannt, und ist als Anilin zu betrachten, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Bromäquivalenten vertreten sind. Auch bei dem Sieden des Anilins mit einem Ueberschuss von Bromwasser erhält man denselben Körper als eine Schicht dunklen Oeles an dem Boden des Gefässes. Nach dem Erkalten zieht man die gebildete gelöste Bromwasserstoffsäure ab, spült die erstarrte Masse mit Wasser, und löst sodann in kochendem Weingeiste auf. Beim Filtriren scheidet sich das Bromaniloid meistens schon in der Nähe des Trichters in seidenartigen glänzenden Krystallen aus. In ähnlicher Gestalt überzieht es beim Sublimiren die Mündung des Gefässes.

Wenn Cyansäurehydrat in Gasgestalt in Anilin geleitet wird, so bildet sich nach Hofmann Harnstoff-Anilin, d. h. Harnstoff, dessen Ammoniak durch Anilin vertreten ist. Es tritt demgemäss eine ähnliche Umsetzung hierbei ein, wie bei der Bildung des Harnstoffes aus Cyansäure und Ammoniak, indem der erhaltene Körper kein gewöhnliches cyansaures Anilin ist; Alkalien entwickeln aus demselben kein Anilin, und Säuren scheiden weder Cyansäure noch Zersetzungs-Producte derselben aus. Anomales cyansaures Anilin, Carbamid-Carbanilid (Harnstoff-Anilin) wird nach Hofmann am einfachsten durch Vermischen einer Lösung des schwefelsauren oder salzsauren Anilins mit cyansaurem Kali erhalten. Nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche ein Gemenge dieser neuen Verbindung mit beigemischtem Kalisalz ist; beide Körper lassen sich leicht durch Krystallisation scheiden, da das Carbamid-Carbanilid nur schwierig in kaltem Wasser löslich ist. In siedendem Wasser, wie auch in Alkohol und Aether löst es sich leicht, dessgleichen wird es von conc. Schwefelsäure in der Kälte ohne Zersetzung, wie es scheint, aufgenommen. Durch Einwirkung von Schwefel-Ammonium auf das von Field entdeckte Nitrobenzamid hat Chancel eine organische Basis enthalten, welche mit dem Hofmann'schen Carbanilamid isomer ist. Diese neue Basis ist Anilaminharnstoff genannt worden, und besteht aus $C_{14} H_{10} N_2 O_4$. Das Nitrobenzamid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Nitrobenzoësäure, welchen letzteren man leicht durch Einleiten von Salzsäure in eine kochende alkoholische Lösung von Nitrobenzoësäure und Destillation der Flüssigkeit in Krystallen erhält. Hofmann hat bei der Analyse desselben folgende Formel erhalten: $C_{12} H_7 N, H O, Cy O = C_{14} H_8 N_2 O_2$.

Cyan, sowie auch Chlorcyan bilden mit Anilin neue, krystallinische Producte. Nach Laurent erzeugt sich bei der Einwirkung des Metachlorcyans auf Anilin eine neue Verbindung, welche von ihm Chlorcyanilid genannt wird, und aus $C_{12} H_6 N + Cy_3 Ce_3$ besteht. Beim Erhitzen dieses Körpers entsteht eine aus $N_5 C_{30} H_{11}$ bestehende Verbindung. Beim Behandeln mit Kali gibt das Chlorcyanilid eine dem Ammelin entsprechende Anilverbindung. Phosgengas bildet aus dem Anilin einen neuen, von Hofmann Carbanilid genannten, und aus $C_{12} H_6 N, CO$ bestehenden, durch directe Verbindung zu erhaltenden Körper. Lässt man das genannte Gas auf Anilin einwirken, so entsteht alsbald eine feste Krystallmasse, welche, nachdem das gleichzeitig entstandene salzsaure Anilin ausgewaschen ist, nach dem Umkrystallisiren in Weingeist Carbanilid liefert. Es löst sich nur wenig in Wasser, dagegen reichlich in Alkohol und Aether, und aus der weingeistigen Lösung schiesst es in schönen, seidenglänzenden Nadeln an, welche häufig eine röthliche, durch Behandeln mit Thierkohle verschwindende Färbung besitzen. Durch Sieden mit concentrirter Kalilauge oder noch besser Schmelzen mit Kalihydrat wird die Rückbildung von Anilin veranlasst, während kohlensaures Kali in der Retorte bleibt.

$$\underbrace{C_{12} H_6 NCO}_{\text{Carbanilid}} + HO, KO = \underbrace{C_{12} H_7 N}_{\text{Anilin}} + KO, CO_2$$

Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff) erzeugt aus Anilin, mit dem es, wie schon bemerkt, in jedem Verhältniss mischbar ist, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine in Schuppen krystallisirende Verbindung, das Sulfcarbanilid, einen sich weder als Säure noch als Basis verhaltenden Körper; er ist als Anilin zu betrachten, welches ein Aeq. Wasserstoff verloren hat, an dessen Stelle der Körper CS, die dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung, getreten ist.

$$\underbrace{C_{12} H_7 N}_{\text{Anilin}} + CS_2 = \underbrace{C_{12} H_6 N, CS}_{\text{Sulfcarbanilid}} + HS$$

Das Sulfcarbanilid gibt, mit einer geistigen Kalilösung behandelt, langsam prachtvolle Nadeln von Carbanilid und Schwefelkalium. Anilin, mit ätherischem Senföl in Berührung gebracht, lässt nach Verlauf von einigen Monaten prächtige vierseitige Tafeln ablagern, wahrscheinlich eine dem Thiosinammin d. i. Senföl-Ammoniak entsprechende Anilinverbindung (Hofmann). Chlorphosphor und Chlorkiesel erzeugen nach Hofmann aus dem Anilin ebenfalls krystallisirende Verbindungen. Wasserfreies Anilin nimmt Kalium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und erzeugt eine violette, breiartige

Masse, auf deren Oberfläche rothgefärbte Tropfen von unzersetztem Anilin schwimmen, die violette Farbe geht bald in das Schmutzigbraune über. Ohne Zweifel wird hierbei der Wasserstoff des Anilins durch Kalium vertreten, und kein Cyankalium gebildet; Anilin, in Gasgestalt über erhitztes Kalium getrieben, zersetzt sich jedoch schnell, und erzeugt eine schwarze, kohlige, Cyankalium enthaltende Masse, welche, mit Säuren übergossen, reichlich Blausäure entwickelt, und die wässerige Lösung dieses Rückstandes gibt, mit gelöstem Eisenvitriol versetzt, und mit Salzsäure behandelt, reines Berlinerblau.

Charakteristisch ist es für das Anilin, dass dasselbe leichter als fast alle andern Alkaloide, krystallinische Verbindungen erzeugt; enthält es jedoch etwas, und bisweilen nur sehr geringe Quantitäten, von dem bei der Darstellung des Anilins erwähnten, betäubend riechenden Stoffe, so krystallisiren die Anilinsalze entweder gar nicht oder nur schwierig. Aus heissen, wässerigen, wie auch aus geistigen Lösungen schiessen die Anilinsalze in geruchlosen, weissen, völlig ausgebildeten Krystallen an, welche an feuchter Luft schnell rosenrothe Färbung annehmen. Das Anilin zeigt ausserordentlich grosse Sättigungscapacität, sein Atomgewicht ist nach dem des Nicotins das kleinste sämmtlicher Alkaloide, mit den Säuren vereinigt es sich direct unter starker Entwickelung von Wärme; diejenigen Salze, welche es mit Sauerstoffsäuren eingeht, enthalten, gleich den entsprechenden Ammoniaksalzen, ein Atom Wasser. Die Anilinsalze zeigen den vollständigen Charakter wahrer Salze, sind der doppelten Zersetzung fähig, und werden durch fixe Alkalien mit grosser Leichtigkeit, so wie durch Ammoniak, durch letzteres jedoch nur in der Kälte zerlegt, wobei sich das Anilin in farblosen Tropfen ausscheidet. Ammoniak und Anilin zeigen reciproke Affinität, indem in der Siedhitze umgekehrt das Anilin das Ammoniak aus seinen Verbindungen scheidet, welches ohne Zweifel durch die grössere Flüssigkeit des letztern veranlasst wird. Kaliumamalgam wirkt nach Hofmann zerlegend auf neutrale Anilinsalze, es entwickelt sich Wasserstoffgas und Anilin wird ausgeschieden. Mit kleesaurem Aethyloxyd zersetzt sich das Anilin nicht. Cyankalium, Cyaneisenkalium und Rhodankalium reagiren nicht auf Anilin, dagegen wird es von Gerbsäure und Gallustinctur braungelb und flockig gefällt, der Niederschlag löst sich in heissem Wasser, wie in Alkohol. Die schon erwähnte Reaction der Anilinsalze gegen Fichtenholz soll sich bei essigsaurem Anilin am schwächsten, bei salpetersaurem am stärksten zeigen, und Wärme soll dieselbe noch steigern. Jedoch ist, wie schon erwähnt, diese Reaction als keine schlagende zu betrachten, da ausser den Chinolin- auch die Coniin- und Sinamminsalze ein ähnliches Verhalten

zeigen, und die Reaction bei Naphthalidinsalzen sogar in einem noch höheren Grade Statt finden soll. Runge gibt ferner an, dass die bereits mehrfach erwähnte Reaction der Anilinsalze gegen Chlorkalklösung nur dann eintrete, wenn in der Lösung des Chlorkalks viel überschüssiger Kalk (???) enthalten sei, im entgegengesetzten Fall soll bloss gelbe Färbung eintreten. Wenn man nach demselben eine erwärmte Porzellanplatte mit solcher sogenannten basischen Chlorkalklösung bestreicht, so erzeugt nach dem Trocknen reines Anilin auf derselben einen himmelblauen, an einzelnen Stellen rosenrothen Fleck, durch Anilinsalze soll unter den erwähnten Umständen nur gelbe Färbung entstehen. Die Salze des Kobalts, Nickels, Mangans, Bleis, Silbers, Quecksilberoxyduls und Chromoxyds sind ohne Einwirkung auf das Anilin, eben so werden Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia von Anilin nicht verändert. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin bildet sich nach Hunt unter Stickstoffentwickelung Phenol (Phenylhydrat).

$$H_2\,(C_{12}\,H_5)\,N + N\,O_3 = H\,O,\,C_{12}\,H_5\,O + H\,O + N_2$$

Anilin. Phenol.

Hunt will sowohl bei der Lösung des Anilins in Salpetersäure und Durchtreiben eines Stromes von Stickoxydgas, als auch bei dem Behandeln des salzsauren Anilins mit salpetrigsaurem Silberoxyd ein dunkelbraunes, beissend schmeckendes, stark nach Bibergeil riechendes, in Kali lösliches, bei der Behandlung mit Salpetersäure in Nitrophenissäure (Trinitrophenol) übergehendes Oel erhalten haben. Ersteres Verfahren wollte Hofmann nicht recht glücken, er erhielt zwar eine braune, harzige, allerdings nach Castoreum riechende Masse, welche nach seiner Meinung zwar Spuren von Phenol enthalten kann, jedoch grösstentheils Nitrophenol ist; bei dem Zusammenbringen des salpetrigsauren Silberoxyds mit salzsaurem Anilin entwickeln sich nach Hofmann Ströme von reinem Stickstoff, und es trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Oeltropfen, aus denen sich reines Phenol ohne grosse Schwierigkeit erhalten liess, jedoch selbst bei diesem Prozesse entstand jedesmal eine nicht unbeträchtliche Menge harzartiger Nebenproducte.

Salzsaures Anilin wird durch unmittelbare Verbindung des Anilins mit Salzsäure und Reinigen durch Umkrystallisiren in Wasser dargestellt, wasserfreies Anilin und conc. Salzsäure erstarren bei directer Vereinigung zu einem Krystallbrei. Es schiesst aus einer weingeistigen Lösung in schönen, weissen, feinen, glänzenden Nadeln an, ist, ohne Veränderung zu erleiden, leicht sublimirbar, und verdichtet sich dabei wieder zu einem weissen, lockern, aus kleinen Nadeln zusammengesetzten Pulver, ist leicht in Wasser und Alkohol

löslich, in Aether unlöslich, und besitzt einen salzig-bittern, scharfen, stechenden Geschmack.

Salzsaures Anilin und Chlorplatin oder Anilinplatinchlorid. Dieses Doppelsalz wird einfach erhalten, wenn eine Lösung des Anilins in Salzsäure mit einer Chlorplatinlösung versetzt wird. Nach einigen Augenblicken bildet die Mischung einen orangegelben Brei von Krystallen. Es ist hiebei darauf zu achten, dass die Flüssigkeit etwas überschüssige Salzsäure enthalte, indem, bei vorherrschender Basis, die Flüssigkeit sich leicht unter partieller Zersetzung bräunt. Es ist zweckmässig die salzsaure Lösung des Anilins vor dem Zusatz des Platinchlorids mit einem gleichen Volumen Weingeist zu vermischen, es dauert auf diese Weise die Absonderung des Doppelsalzes zwar etwas länger, jedoch erhält man Krystalle von schönen, gelben, feinen Nadeln. Zur vollständigen Reinigung muss man dieselben mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin sie ziemlich unlöslich sind, abwaschen und bei 100° trocknen.

Jodwasserstoffsaures Anilin entsteht bei dem Lösen des Jods in Anilin, welches mit Leichtigkeit erfolgt, und bildet vollständig ausgebildete, längliche Tafeln. Eine braune harzähnliche Substanz, welche sich gleichfalls hierbei erzeugt, kann nach Fritzsche durch Abspülen mit Aether entzogen werden. Die Mutterlauge des Salzes enthält nach Hofmann noch eine anderweitige, nicht näher untersuchte Jodverbindung (?).

Schwefligsaures Anilin erzeugt sich schon in kleinen Krystallen, wenn man schwefligsaures Gas aus einer Flasche über ein Uhrglas, welches mit Anilin angefeuchtet ist, strömen lässt.

Das wasserfreie saure schwefelsaure Anilin, richtiger Sulfanilinsäure genannt, zeigt die Eigenschaften einer gepaarten Säure. S. Sulfanilinsäure Seite 74.

Schwefelsaures Anilin wird dargestellt, wenn eine conc. Lösung des Anilins in Alkohol mit starker Schwefelsäure versetzt wird, der Geruch des Anilins verschwindet alsbald und die Mischung erstarrt bei gehöriger Concentration zu einem weissen Krystallbrei. Das schwefelsaure Anilin ist ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in verdünntem, schwer in absolutem Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Es schiesst aus der weingeistigen Lösung in silberglänzenden Blättchen an, zeigt säuerlich-scharfen, bittern Geschmack, seine Lösung reagirt sauer, und röthet sich schnell an der Luft, ein Strom von Hydrothionsäure entfärbt wieder, wobei sich Schwefel abscheidet. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, und ist beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Absatz einer aufgeblasenen Kohle schwer entzündlich, und mit einer röthlich rufsenden Flamme verbrennlich.

Das salpetersaure Anilin schiesst aus einer verdünnten Mischung von Salpetersäure und Anilin in concentrisch-vereinigten Nadeln an, und kann durch Pressen zwischen Fliesspapier rein und trocken erhalten werden. Die Mutterlauge des Salzes zeigt eine rothe Farbe, und die Wände des Krystallisations-Gefäfses sind mit einer blauen Efflorescenz bedeckt, ähnlich, wie sich die Solutionen des Kobalts verhalten. Wenn salpetersaures Anilin vorsichtig erhitzt wird, so schmilzt es, und es wird nur eine sehr geringe Menge des Salzes unter Entwickelung von salpetriger Säure zersetzt, die grössere Menge desselben sublimirt als farbloser Dampf, und legt sich beim Erkalten an die Wände des Gefässes als ein feiner Ueberzug von Krystallblumen an. Das salpetersaure Anilin ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, beim raschen Erhitzen auf einem Platinblech wird es unter Abscheidung von Anilin verkohlt.

Metaphosphorsaures Anilin ($HO, C_{12}H_7N, PO_5$) ($C_{12}H_8NOPO_5$) Nicholson. Dieses Salz bildet sich, wenn zu einer Lösung des Anilins in Alkohol oder Aether frisch geglühte Phosphorsäure gesetzt wird. Der gallertartige, weisse Niederschlag muss auf ein Filter gebracht, hierauf, bis alles überschüssige Anilin entfernt und jeder Geruch demnach verschwunden ist, mit Aether abgewaschen, und nach dem Auspressen im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden. Das metaphosphorsaure Anilin ist ein weisser, an der Luft rosenroth und klebrig werdender, amorpher, sauer reagirender, in Wasser löslicher, dagegen in Weingeist und Aether vollkommen unlöslicher Körper. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung desselben erzeugt sich nach und nach gewöhnliches phosphorsaures Anilin. Die Lösung dieses Salzes nimmt, sowie das gewöhnliche metaphosphorsaure Natron, metaphosphorsaures Silberoxyd auf, beim Kochen einer solchen Lösung entsteht rothe Färbung und partielle Reduction des Silbersalzes.

Paraphosphorsaures Anilin ($HO, C_{12}H_7N, HO, PO_5$) ($C_{12}H_9NO_2PO_5$) Nicholson. Wenn zu einer concentrirten Lösung von Paraphosphorsäure, welche man durch Zerlegung des paraphosphorsauren Bleioxyds mit Hydrothionsäure erhalten hat, Anilin gesetzt wird, so entsteht alsbald ein gelatinöser, später ganz hart werdender Niederschlag von saurem und neutralem paraphosphorsaurem Anilin. Dieses Gemenge wird so lange erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, dann wird ein Ueberschuss von Säure hinzugesetzt, und auf dem Wasserbade abgedampft. Nach dem Erkalten schiesst ein sehr sauer schmeckendes, in weissen, seidenartigen Nadeln krystallisirendes, dem gewöhnlichen basischen schwefelsauren Chinin ähnliches, in Wasser leicht, dagegen in Alkohol und Aether unlösliches Salz an.

Sowohl das feste Salz, als auch die wässerige Lösung desselben röthen sich an der Luft.

Phosphorsaures Anilin ($2 HO$, $C_{12} H_7 N$, HO, PO_5) ($C_{24} H_{17} N_2$, $O_3 PO_5$) Nicholson. Erhält man, wenn zu einer conc. Lösung von gewöhnlicher Phosphorsäure überschüssiges Anilin gesetzt wird, die Mischung wird sogleich fest, und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. Das ausgepresste und getrocknete Salz ist durch Umkrystallisiren in einer grossen Menge kochenden Weingeistes zu reinigen. Die Lösung wird durch einen erwärmten Trichter filtrirt, und erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, welche, nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier, auf erwärmten porösen Ziegelsteinen zu trocknen sind. Das phosphorsaure Anilin krystallisirt in fleischfarbenen, perlmutterartig-glänzenden, geruchlosen, schwach sauer reagirenden, leicht in Wasser und in Aether löslichen Blättchen. Von kochendem Weingeist wird das Salz zwar aufgenommen, krystallisirt aber nach dem Erkalten grösstentheils wieder aus, ist also in kaltem Weingeist schwer löslich. Bei gelinder Wärme schmilzt es, fängt bei 100° unter rother Färbung an, Anilin zu verlieren, verliert bei stärkerer Hitze noch mehr von demselben, ein Theil des Salzes wird übrigens auch in metaphosphorsaures Salz umgewandelt.

Saures phosphorsaures Anilin (HO, $C_{12} H_7 N$ $2 HO$, PO_5). ($C_{12} H_{10} NO_3 PO_5$) Nicholson. Wenn zu einer Lösung des oben beschriebenen Salzes so lange Phosphorsäure hinzugefügt wird, als noch Chlorbaryum eine Fällung veranlasst, und die Lösung im Wasserbade abgedampft wird, so scheiden sich nach Verlauf einiger Stunden schöne, seidenglänzende Nadeln ab, welche mit Aether abzuwaschen, und auf einem erwärmten, porösen Ziegelstein zu trocknen sind. Das saure phosphorsaure Anilin erscheint als ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether mit Leichtigkeit lösliches Salz, welches an der Luft rosenrothe Färbung annimmt. Die wässerige Lösung zersetzt sich, und bildet gewöhnliches phosphorsaures Salz. Ein phosphorsaures Anilin, in welchem die Aeq. Hydratwasser durch 3 Aeq. Anilin vertreten sind, konnte Nicholson nicht darstellen.

Pikrinsalpetersaures Anilin. Wird zu einer Lösung der Pikrinsalpetersäure in Alkohol Anilin gesetzt, so schiesst das eben erwähnte Salz in citronengelben, in kochendem Alkohol löslichen Krystallen an. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz aus.

Ameisensaures Anilin ist nicht bekannt, dagegen beschreibt Gerhardt eine Verbindung, welche er mit dem Namen Formanilid bezeichnet, und welche sich auf ähnliche Weise wie das Oxamid zu dem kleesauren Ammoniak verhält. Formanilid erzeugt sich zu gleicher Zeit mit Oxanilid, wenn kleesaures Anilin im Sandbade etwas über

100° erhitzt wird. Das kleesaure Anilin erleidet hierbei Zersetzung (S. Oxanilid Seite 70), und durch Behandlung der zersetzten Masse mit Alkohol kann das Formanilid ausgezogen werden. Die Lösung wird anfänglich für sich, dann unter Zusatz von Wasser längere Zeit gekocht, und endlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Kochen bezweckt, eine kleine Menge eines rothen oder braunen Körpers, welcher durch Veränderung des Anilins an der Luft entstanden ist, unlöslich zu machen, und auf diese Weise zu entfernen. Es sondern sich anfänglich farblose, ölige Tropfen an dem Boden des Gefäfses ab, welche nach und nach zu rectangulären, sehr glatten, meistens sehr verlängerten und verfilzten, säulenförmigen, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen erstarren. Gerhardt erhielt dieselben bisweilen von mehr als 3 Centim. Länge und mit vollkommener Begränzung. Das Formanilid ist namentlich in siedendem Wasser ziemlich leicht, noch leichter aber in Alkohol löslich, die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, und verhält sich neutral. Im trockenen Zustande bis zu 46° erhitzt, schmilzt das Formanilid, und die Masse erstarrt, bis auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt, nicht, beim Umrühren mit einem Stäbchen tritt aber fast unmittelbar darauf Erstarrung ein. Am leichtesten krystallisirt das Formanilid aus einer Lösung in Aether; weder verdünnte Säuren noch Alkalien wirken in der Kälte auf dasselbe ein. Beim Kochen mit Kali bildet sich schon nach einigen Secunden Anilin, und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Ameisensäure, welche salpetersaures Silberoxyd reducirt. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure tritt nach Gerhardt keine Schwärzung der Masse ein, und unter Entwickelung von Kohlenoxydgas bleibt Sulfanilinsäure im Rückstande. Das Formanilid ist nach Gerhardt $C\,H_2\,An\,O$.

Oxanilsaures Anilin bildet nach Laurent und Gerhardt verwirrte, fast verfilzte, glanzlose Nadeln, welche, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, einen bräunlichen Schein nicht verlieren, ohne Glanz sind, und sich in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem lösen. Die Lösung zeigt stark saure Reaction.

Bernsteinsaures Anilin ist ein in Wasser und Alkohol lösliches, in schönen Nadeln, gebildet aus schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis, krystallisirendes Salz.

Essigsaures Anilin kann nicht in Krystallgestalt dargestellt werden, eben so erzeugen auch Cyanwasserstoff und Kieselfluorwasserstoff, mit wasserfreiem Anilin in Berührung gebracht, keine Krystalle. Benzoësaures Anilin ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, dagegen kennen wir in dem Benzanilid einen von Gerhardt entdeckten, dem Benzamid homologen Körper.

Benzanilid. Lässt man Chlorbenzoyl oder, wie man diesen Körper jetzt genannt hat, Oxychlorbenzoësäure tropfenweise auf Anilin fallen, so färbt sich die Masse unter Erhitzung roth und erstarrt krystallinisch. Die Masse muss zuerst mit heissem Wasser, welches Anilinchlorhydrat auszieht, dann mit einer verdünnten alkalischen Lösung, welche die letzten Spuren anhängender Benzoësäure entfernt, abgewaschen, und hierauf durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Das Benzanilid erscheint in perlmutterartig-glänzenden Schuppen, welche in Wasser unlöslich sind; zeigt es vielleicht gelbe oder hellbraune Farbe, so kann es durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden. Wird die Sublimation zu lange fortgesetzt, so erhält man ein öliges, das Benzanilid verunreinigendes Product. Verdünnte Säuren und Alkalien äussern selbst beim Kochen keine Einwirkung auf das Benzanilid, beim Schmelzen mit Kali aber erzeugt sich, unter gleichzeitiger Entweichung von Anilin, benzoësaures Kali. Gerhardt gibt dem Benzanilid nachstehende Formel: $C_7 H_6$ An O.

Kleesaures Anilin. Wenn eine Lösung von Kleesäure in Alkohol mit Anilin gesättigt wird, so entsteht ein Brei von kleinen Krystallen, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol auszupressen und im Wasserbade zu trocknen sind. Aus einer heissen, gesättigten, wässerigen Lösung schiesst es in wasserfreien, sternförmig-vereinigten, mehrere Linien langen, schiefen rhombischen Säulen an. Es ist in Wasser, vorzüglich in erwärmtem, leicht, in absolutem Alkohol schwer- und in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung des kleesauren Anilins röthet Lackmuspapier, wird gern sauer, färbt sich schnell an der Luft, und lässt braunrothes Pulver ablagern.

Oxanilid, ein dem Oxamid entsprechender, von Gerhardt entdeckter Körper, wird auf folgende Weise dargestellt: Wenn kleesaures Anilin nach und nach im Sandbade etwas über 100° erhitzt wird, so schmilzt es zuerst, und geräth hierauf, unter Entwickelung von Wasser, Anilin und Kohlensäure, ins Kochen. Wird es weiter bis zu 160° oder 180° erhitzt, so ist unter dem entwickelten Gase ein wenig Kohlenoxydgas bemerkbar, und es entsteht eine vollkommen klare, nach der Reinheit des verwendeten Salzes mehr oder weniger rothe Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten eine butterartige, aus Formanilid und Oxanilid bestehende Masse darstellt. Durch Weingeist wird derselben das Formanilid entzogen, und es bleibt Oxanilid in weissen, perlmutterartig-glänzenden, der Borsäure ähnlichen Schuppen krystallisirt zurück. Es schmilzt bei 245°, erstarrt nach dem Erkalten zu einer strahligen Masse, siedet bei 320°, und sublimirt zum grössten Theile im unzersetzten Zustande über, aber auch schon bei

geringerer Temperatur verflüchtigt es sich in stechenden, der Benzoësäure ähnlichen Dämpfen, und setzt sich in schönen, schillerartigglänzenden Blättchen ab. Kaltes und siedendes Wasser, kalter Weingeist und Aether äussern keine Wirkung auf Oxanilid, siedender Alkohol löst zwar ein wenig desselben auf, lässt es aber beim Erkalten wieder in glimmerartigen Blättchen fallen. Kalte Salpetersäure wirkt nicht auf das Oxanilid, beim Erhitzen jedoch entwickelt sie rothe Dämpfe aus demselben.

Chromsäure wirkt weder in der Wärme, noch in der Kälte auf Oxanilid, man kann sie in ihrer Lösung über Oxanilid verdampfen, ohne dass eine Einwirkung Statt findet. Brom äussert lebhafte Einwirkung auf dasselbe, es erzeugt sich Bromwasserstoff, und Aether, welchen man auf den ausgewaschenen Rückstand einwirken lässt, giebt nach dem Abdampfen Krystalle. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen in der Kälte das Oxanilid nicht an, in der Siedhitze aber bewirkt Kali Zersetzung, es erzeugen sich kleesaures Kali und Anilin, namentlich bei der Anwendung von schmelzendem Kali geschieht diese Zersetzung sehr leicht. Das Anilin entwickelt sich in Gestalt eines farblosen Oeles, und zeigt die bekannten Reactionen. Verdünnte Schwefelsäure äussert selbst beim Kochen nicht die mindeste Einwirkung auf Oxanilid, concentrirte Schwefelsäure jedoch löst dasselbe bei gelinder Erwärmung auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt wieder unverändertes Oxanilid aus der Lösung. Bei stärkerer Erhitzung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen von kohlensaurem und Kohlenoxydgas, die Masse schwärzt sich nicht, und es erzeugt sich Sulfanilinsäure. Gerhardt gibt dem Oxanilid folgende Formel: $C_2\ H_2\ An_2\ O_2$.

Wasserfreie Phosphorsäure erzeugt aus Oxanilid ein ölartiges Product, in welchem neben der Anilocyansäure, welche auch bei der trockenen Destillation des Melanoximids entsteht, Carbanilid enthalten ist (Hofmann).

Das weinsaure Anilin schiesst aus einer heissen, wässerigen, gesättigten Lösung in langen Nadeln an. Ein Gemisch von Weinsäure und Anilin erstarrt zu einem Krystallbrei.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin schmilzt bei gelindem Erhitzen, und liefert bei mehr erhöhter Temperatur als Zersetzungs-Producte Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, einen krystallinischen Körper, welcher dem Carbanilid entspricht, und einen amorphen Körper als Rückstand.

Wenn man krystallisirte Citronensäure im gepulverten Zustande geradezu mit einem kleinen Ueberschuss von wasserhaltigem Anilin,

wie solches unter Wasser als ölartiger Körper sich ausscheidet, in einem mittelst eines Oelbades erhitzten Glaskolben längere Zeit einer Temperatur von 140—150° aussetzt, so entsteht Citromonanilsäure, Citroanilid und Citrobianil, letztere beide Körper sind ohne Wirkung auf Lackmuspapier und krystallinisch. Wenn eine alkoholische Lösung von Citronensäure mit einer entsprechenden Menge von wenig Wasser haltendem Anilin gemengt, und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet wird, so entstehen nach ziemlich langer Zeit krystallinische, zuletzt unter Ausblühung die ganze Masse umfassende Ausscheidungen, welche aus starkem Weingeist unter einer Glocke über Schwefelsäure krystallisirt, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln von einbasisch citronensaurem Anilin bilden. Es schmilzt dieses Salz etwas unter 100°, ist leicht in Weingeist und noch viel leichter in Wasser löslich (Pebal).

Auch mit verschiedenen Salzen geht das Anilin Verbindungen ein.

Anilin und Chlorquecksilber, Anilinquecksilberchlorid. Es ist diese Verbindung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung auf wesentliche Weise von dem Platindoppelsalze dadurch unterschieden, dass das Anilin direct mit dem Chlorquecksilber in derselben vereinigt ist. Sie gehört in die Kategorie des von Varrentrapp und Will analysirten Thiosinamminquecksilberchlorides und einer ähnlichen, von Ortigosa untersuchten, entsprechenden Nicotinverbindung. Anilin fällt Quecksilberchlorid aus seinen Lösungen weiss. Nimmt man zu der Fällung Anilin selbst oder eine wässerige Lösung desselben, so scheidet sich das genannte Doppelsalz in Form einer pflasterartigen, auf die Oberfläche steigenden Masse aus. Wenn man zu einer weingeistigen Lösung des Quecksilberchlorides Anilin setzt, so sondert sich ein zartes, weisses, später krystallinisch werdendes, durch Abwaschen mit kaltem Wasser, worin es sehr wenig löslich ist, zu reinigendes Pulver ab. Dasselbe verändert, bis zu 100° erhitzt, zwar seine Farbe nicht, verliert aber langsam Anilin. Beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt eine theilweise Zersetzung, es scheidet sich ein citronengelbes, zu Boden sinkendes Pulver ab, und Anilindämpfe entweichen. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit wird jedoch Anilinquecksilberchlorid, wenigstens dem Anscheine nach, unverändert ausgeschieden. Alkohol löst im siedenden Zustande nur eine geringe Menge Anilinchlorquecksilber auf, und das Gelöste scheidet sich beim Erkalten wiederum krystallinisch aus. Auch in einer hinreichenden Menge Salzsäure ist das Präparat klar löslich, und beim Erkalten der Lösung sondern sich nach Hofmann ansehnliche, weisse Krystalle aus. Es ist unbestimmt, ob diese Krystalle unverändertes Anilinquecksilberchlorid sind, oder ob sie vielleicht etwas

Salzsäure in ihre Zusammensetzung aufgenommen haben. Wenn man nur eine kleine Quantität Salzsäure zusetzt, so schmilzt der ungelöste Theil des Anilinchlorquecksilbers beim Erwärmen zu einem rothen Oele, welches den Boden der Röhre bedeckt. Wenn man nach Gerhardt eine Lösung des Anilins in Alkohol dergestalt mit Quecksilberchlorid fällt, dass noch 1 Th. Anilin in der Lösung enthalten bleibt, so erhält man einen weissen, perlmutterartig-glänzenden, nadelförmigen Niederschlag, welcher aus 1 Aeq. Anilin und 2 Aeq. Quecksilberchlorid besteht. Wenn der Niederschlag abfiltrirt, und zu dem Filtrat noch mehr Quecksilberchlorid gesetzt wird, so bildet sich ein körniger, nadelförmiger Niederschlag, welcher durch Kochen mit Alkohol pomeranzenfarben wird, und aus der gelben Flüssigkeit sondern sich zum Theil ungefärbte, zum Theil pomeranzenfarbene Krystalle ab.

Lösungen von Platinchlorid und Palladiumchlorür erzeugen mit Anilin prachtvoll pomeranzenfarbene Niederschläge. Goldchlorid fällt das Anilin rothbraun, das salzsaure Anilin aber gelb, nach einigen Augenblicken nimmt letzterer Niederschlag schmutzig rothbraune Färbung an (Hofmann). Zinnchlorür und Antimonchlorür fällen das Anilin weiss und käsig. Man erhält diese Doppelverbindungen des Anilins mit den Chloriden der genannten Metalle, wenn man die erwähnten Niederschläge in heisser verdünnter Salzsäure löst. Nach dem Erkalten erhält man vollständig ausgebildete Krystalle, von denen besonders die des Chlor-Zinndoppelsalzes ansehnlich sind.

Weniger leicht geht das Anilin mit Sauerstoffsalzen Doppelverbindungen ein, und diese Verbindungen sind sehr locker.

Anilin und schwefelsaures Kupferoxyd. Anilin, welches in Wasser und etwas Weingeist vertheilt ist, erzeugt mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, dieses Doppelsalz als einen grauen, nicht in wohlgebildeten Krystallen zu erhaltenden Niederschlag, welcher mit kaltem, aber nicht mit heissem Wasser auszuwaschen ist. Weder von einer wässerigen, noch geistigen Lösung des Anilins wird das schwefelsaure Kupferoxyd-Anilin aufgenommen, beim Erhitzen in einer Retorte destillirt Anilin über, es erzeugt sich schwefelsaures Anilin und zu gleicher Zeit wird eine Verbindung ausgeschieden, welche nach Gerhardt aus 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd bestehen, und bei stärkerem Erhitzen sulfanilinsaures Salz erzeugen soll, während der früher beschriebene graue Niederschlag der Angabe nach auf 1 Aeq. Anilin 2 Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd enthalten soll.

Schwefelsaures Kupferoxyd, so wie auch schwefelsaures Nickeloxyd, welche bekanntlich leicht mit schwefelsaurem Ammoniak Doppel-

verbindungen eingehen, schiessen, bei dem Vermischen mit schwefelsaurem Anilin, stets gesondert aus den Lösungen an.

Die Darstellung von Alaunen, in welchen die alkalische Basis durch Anilin vertreten sein sollte, konnte Hofmann nicht bewerkstelligen; eine Mischung von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Anilin erstarrt nach einiger Zeit zu einer unregelmässigen Krystallmasse, in welcher durchaus keine Oktaëder wahrzunehmen sind. Schwefelsaures Eisenoxyd mischt sich mit schwefelsaurem Anilin zu einer dunkelroth gefärbten Flüssigkeit, wobei Oxydation der Basis eintritt, und nach Verlauf von einiger Zeit sondern sich Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul aus der Flüssigkeit ab.

Die Sulfanilinsäure wird nach Gerhardt's Vorschrift erhalten, wenn man ein Gemenge von Oxanilid und Formanilid, welches beim Erhitzen des kleesauren Anilins zurückbleibt, mit soviel conc. Schwefelsäure versetzt, dass sich ein dicker Brei erzeugt. Es wird hierauf so lange erhitzt, bis das Aufbrausen aufgehört hat. Dann wird die Masse in eine Schale gegossen, und an einem feuchten Orte der Ruhe überlassen, nach einiger Zeit nimmt sie eine feste krystallinische Beschaffenheit an. Hierauf wird mit kaltem Wasser abgewaschen, und sodann in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten scheidet sich Sulfanilinsäure in Krystallen aus. Sulfanilinsäure bleibt auch zurück, wenn schwefelsaures Anilin so lange erhitzt wird, bis die Entwickelung von Anilin aufgehört hat.

Die Sulfanilinsäure bildet ansehnliche, rhombische, glänzende Blättchen, welche von Wasser und Alkohol nur in geringer Menge aufgenommen werden. Aus den gelösten Salzen wird sie durch Mineralsäuren in feinen Nadeln gefällt, sie zeigt stark saure Reaction, und zerlegt kohlensaure Salze. Bei 100° getrocknet besteht sie aus

12	At.	Kohlenstoff	900,0
7	„	Wasserstoff	87,5
1	„	Stickstoff	175,0
2	„	Schwefel	400,0
6	„	Sauerstoff	600,0
			2162,5

Ihre procentische Zusammensetzung berechnet Gerhardt

C	41,6
H	4,1
N	8,0
S	18,5
O	27,8
	100,0

Beim Erhitzen der krystallinischen Sulfanilinsäure entwickelt sich zuerst ein wenig hygroscopisches Wasser, dann schweflige Säure und ein ölartiger Körper, welcher beim Erkalten erstarrt, und durch Wasser in schwefligsaures Anilin umgestaltet wird, später werden die Krystalle verkohlt, wobei sie jedoch ihre Form beibehalten. Salpetersäure ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Sulfanilinsäure, beim Erhitzen erfolgt beträchtliche Entwickelung von Gas, es tritt dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit und Ausscheidung einer harzigen Masse ein. Chromsäure färbt eine wässerige Lösung der Säure braunroth. Durch Chlorwasser nimmt die Säure zuerst blass carminrothe, später braunrothe Färbung an. Durch Brom tritt in der gelösten Säure weisse, perlmutterartige Fällung ein. Sulfanilinsäure erzeugt beim Erhitzen mit Natronkalk schwefelsaures Salz, und zu gleicher Zeit entwickelt sich Anilin.

Sulfanilinsaures Natron bildet schöne, achteckige, in Aether unlösliche und in kaltem Alkohol schwer lösliche Tafeln. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man dieses Salz in einem reineren Zustande; beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es, und wird unter Aufblähen zersetzt, wobei sich ein übelriechendes, entzündliches Gasgemenge und ein braunes, Anilin enthaltendes Oel entwickeln.

Sulfanilinsaures Ammoniak schiesst beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in rechtwinkligen, starkglänzenden Tafeln an. Beim Erhitzen dieses Salzes entwicklen sich schweflige Säure und das eben genannte Oel.

Sulfanilinsaurer Baryt bildet rechtwinklige, in Wasser lösliche Säulen.

Sulfanilinsaures Kupferoxyd entsteht, wenn Kupferoxydhydrat in Sulfanilinsäure gelöst wird; die Lösung ist dunkelgrün, und lässt dunkelgrüne Säulen beim Verdampfen ablagern. Beim Erwärmen über 100° verliert das Salz sein Krystallwasser.

Sulfanilinsaures Silberoxyd ist ein sehr leicht zu reducirendes Salz.

Sulfanilinsaures Anilin. Wasser, welches Anilin suspendirt enthält, nimmt mit Leichtigkeit Sulfanilinsäure auf. Beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung sondert sich Sulfanilinsäure aus. Die Mutterlauge gibt beim Verdampfen Krystalle des genannten Salzes, welche dem schwefelsauren Ammoniak isomorph sind.

Bei der Einwirkung organischer Chloride und Bromide auf das Anilin entsteht nach Hofmann die Doppelbase Melanilin, unter den Einflüssen der Bromide des Methyls, Aethyls und Amyls scheiden 1 — 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Anilin und den ihm analogen Basen aus, welche durch die entsprechenden Alkoholradicale vertreten wer-

den. Es bilden sich auf diese Weise fast unabsehbare Reihen sehr scharf charakterisirter, flüchtiger Alkaloide, und es sind von Hofmann bis jetzt folgende Gruppen untersucht worden:

$$C_4\ H_5 = Ae = \text{Aethyl}$$
$$C_{10}\ H_{11} = Ayl = \text{Amyl}$$
$$C_{12}\ H_5 = Pyl = \text{Phenyl}$$

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\Pyl\end{matrix}\right\}N\ \text{Anilin}\quad \begin{matrix}H\\H\\Ayl\end{matrix}\ N\ \text{Phenamin}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\Ae\end{matrix}\right\}N\ \text{Aethylamin}$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}H\\Ae\\Pyl\end{matrix}\right\}N\ \text{Aethylophenamin}\quad \left.\begin{matrix}H\\Ayl\\Pyl\end{matrix}\right\}N\ \text{Amilophenamin}\quad \left.\begin{matrix}H\\Ae\\Ae\end{matrix}\right\}N\ \text{Diaethylamin}$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}Ae\\Ae\\Pyl\end{matrix}\right\}N\ \text{Diaethylophenamin}\quad \left.\begin{matrix}Ae\\Ayl\\Pyl\end{matrix}\right\}N\ \text{Aethylamilophenamin}\quad \left.\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\end{matrix}\right\}N\ \text{Triaethylamin.}$$

In der ersten Reihe finden sich bekannte Körper, nämlich Anilin und die merkwürdigen Wurtz'schen Basen. Es sind dieses Amidbasen. Die zweite und dritte Reihe enthält neun Körper, Imidbasen und Stickstoffbasen.

Nitroanilin.

12 At.	Kohlenstoff	900	72
6 „	Wasserstoff	75	6
2 „	Stickstoff	350	28
4 „	Sauerstoff	400	32
		1725	138

Das Nitroanilin erhält man, wenn man eine Lösung von Dinitrobenzol (Nitrobenzid) in Alkohol mit Ammoniak sättigt, und in die dunkelrothe Flüssigkeit so lange Hydrothionsäure leitet, als sich noch Schwefelkrystalle ausscheiden. Zuletzt schlägt sich der Schwefel in sehr geringer Menge nieder, und die Lösung enthält nur noch eine sehr kleine Menge unveränderten Dinitrobenzols, bei Weitem der grösste Theil hat eine Veränderung erlitten. Setzt man nun zu der Lösung Salzsäure, welche vorzüglich beim Abdampfen noch etwas Schwefel niederschlägt, und sättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Kali, so wird eine braune, harzige Materie gefällt. Diese wird zur Entfernung alles Alkalis zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und sodann mit Wasser gekocht, wobei sich der grösste Theil des Nitroanilins löst. Bei dem Erkalten der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich krystallinisches Nitroanilin aus, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten kann.

Das Nitroanilin bildet prachtvolle, gelbe, zolllange, in kaltem Wasser nur in sehr geringer Menge, dagegen in Weingeist und Aether lösliche Nadeln. Aus der weingeistigen Lösung schiesst es in haarförmigen Krystallen an, aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällt, bildet es microscopische Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es beinahe geruchlos, gelind erwärmt dagegen verbreitet es einen eigenthümlichen, gewürzhaften, dem des Anilins entfernt ähnlichen Geruch, sein Geschmack ist brennend süss. Bis zu 110° C. erhitzt, schmilzt das Nitroanilin zu einem tiefgelben Oele, und verflüchtigt sich als ein gelber Dampf, welcher sich in Gestalt prächtig irisirender Blätter an kalte Flächen anlegt; am geeignetsten bewerkstelligt man die Sublimation, wenn man nicht bis zum Schmelzen erhitzt, also auf dem Wasserbade. Es siedet bei einer Wärme von über 285° C., lässt bei der Sublimation beinahe keinen Rückstand, und sein Dampf brennt mit leuchtender, rufsiger Flamme, es ist specifisch schwerer als Wasser und ohne die geringste Wirkung auf Probepapiere. Durch die Salpetersäure wird das Nitroanilin mit Heftigkeit zersetzt, und bei längerem Kochen mit derselben bildet sich eine Säure, wahrscheinlich Pikrinsäure. Brom zersetzt gleichfalls das Nitroanilin unter beträchtlicher Erhitzung und starker Entwickelung von Bromwasserstoff, es erzeugt sich hierbei ein brauner, harzähnlicher Körper, welcher aus Alkohol in gelben Krystallen anschiesst. Muspratt und Hofmann bezeichnen denselben mit dem Namen Nitrodibromanilin, er ist vollkommen neutral, weder mit Säure noch Basen verbindbar und in Wasser unlöslich.

Die basischen Eigenschaften des Nitroanilins sind ausserordentlich schwach, alle Salze, welche es bildet, zeigen saure Reaction, und kein Metalloxyd wird durch dasselbe aus seinen Verbindungen ausgeschieden, dahingegen fixe reine und kohlensaure Alkalien, so wie auch Ammoniak und Anilin die Salze desselben augenblicklich zerlegen. Fichtenholz und die thierische Epidermis werden durch Nitroanilin intensiv gelb gefärbt, dagegen nimmt es mit gelöstem Chlorkalk nicht die charakteristische violette Färbung an, welche das Anilin auszeichnet.

Obschon das Nitroanilin eine schwache Salzbase ist, bildet es doch mit den Säuren krystallisirbare Verbindungen, welche von derselben Zusammensetzung sind, wie die entsprechenden Anilin salze. Folgende dieser Salze sind von Muspratt und Hofmann untersucht worden.

Salzsaures Nitroanilin. Eine Lösung des Nitroanilins in Salzsäure gibt beim Abdampfen, wobei die Farbe der Base vollkommen verschwindet, und die Lösung farblos wird, schöne, perlmutterglän-

zende, in Wasser und Weingeist ausserordentlich leicht lösliche Schuppen dieses Salzes.

Salzsaures Nitroanilin und Chlorplatin. Man erhält dieses Doppelsalz durch Versetzen einer weingeistigen Lösung des salzsauren Nitroanilins mit Chlorplatin, beim Verdampfen schiesst es als ein gelbes, krystallinisches, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliches Pulver an. In Aether ist es unlöslich, und lässt sich desshalb mit demselben abwaschen. Eine wässerige Lösung des salzsauren Nitroanilins wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

Saures kleesaures Nitroanilin. Bildet sich durch direkte Verbindung beim Vermischen geistiger Lösungen von Nitroanilin und Kleesäure, es schiesst beim Abdampfen in gelblichen, mit Aether abzuwaschenden und auf einem porösen Ziegelsteine zu trocknenden Krystallen an.

a Chloranilin (Laurents Amachlophenese).

aChloranilin $NH_2 (C_{12} H_4 Cl)$.

12	At.	Kohlenstoff	900,00	72
6	„	Wasserstoff	75,00	6
1	„	Chlor	442,65	36
1	„	Stickstoff	175,00	14
			1592,65	128

Dieser Körper entsteht beim Erhitzen des Chlorisatins mit Kalihydrat, und kann füglicher Weise als Anilin betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist. Zu seiner Darstellung wird ein Gemenge von Chlorisatin mit festem Kalihydrat und Kalilauge in einer Retorte der Destillation unterworfen; das zu gleicher Zeit mit Wasser anfänglich als ölartige Flüssigkeit übergehende aChloranilin erstarrt theils in dem Halse der Retorte, oder wenn derselbe zu heiss wird, theils in der Vorlage. Später, wenn der Retorten-Inhalt beinahe trocken geworden ist, entwickeln sich Wasserstoffgas und eine reichliche Menge Ammoniakgas, der obere Theil des Destillirapparates bedeckt sich mit einer blauen, bisweilen mit den Wasserdämpfen übergehenden Materie, und alsdann muss die Destillation unterbrochen werden. Das krystallinische aChloranilin wird auf einem Filter bis zur vollständigen Entfernung von allem Ammoniak mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und hierauf in siedendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt es in regelmässigen Oktaëdern (Hofmann).

Das aChloranilin bildet vollkommen ausgebildete, regelmässige Oktaëder, deren ziemlich stark hervortretende Axen oft die Länge

eines Centimeters besitzen; es ist überhaupt von einer ausgezeichneten Krystallisations-Fähigkeit, und die Lösung trocknet bis zum letzten Tropfen zu regelmässigen Krystallen aus. Beim schnellen Erkalten einer siedenden Lösung bildet es dem Codein überraschend ähnliche, kleine, demantglänzende, aber immer noch regelmässige Oktaëder. Es ist luftbeständig, in Wasser spärlich löslich, seine wässerige Lösung verhält sich neutral, nur das Dahlien-Papier wird schwach von derselben gegrünt, Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Holzgeist, ätherische, so wie fette Oele, nehmen das aChloranilin mit Leichtigkeit auf, Geruch und Geschmack desselben sind wie der des Anilins, ersterer angenehm, weinartig, letzterer aromatisch-brennend. Bei 65° schmilzt es zu einer klaren, schweren, gelben Flüssigkeit, welche bei 57° zu ansehnlichen Oktaëdern erstarrt, bis über 200° erhitzt, siedet es, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, und lässt sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren. Bis zum Kochen für sich erhitzt, erfolgt theilweise Zersetzung unter Erzeugung von Ammoniak; aChloranilin in Dampfgestalt brennt mit leuchtender, viel Russ absetzender Flamme, welche in einem auffallenden Grade die grüne Umsäumung zeigt, welche den organischen Chlorverbindungen beim Verbrennen eigenthümlich ist. Das spec. Gewicht des aChloranilins ist grösser, als das des Wassers. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Kochen heftig auf aChloranilin ein, es entwickelt sich salpetrige Säure, die Flüssigkeit wird dunkelroth, zuletzt schwarz und undurchsichtig, später wieder durchsichtig, und es scheidet sich Pikrinsäure in goldgelben Nadeln ab. Chromsäure äussert weder auf kalte, noch warme wässrige Lösungen des aChloranilins Einwirkung; Krystalle des aChloranilins werden jedoch beim Uebergiessen mit Chromsäure braun und verharzen sich. Beim Erwärmen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht anfänglich violette, dann braune Färbung, zuletzt tritt Entfärbung ein, und es bilden sich Chloranil und je nach längerer oder kürzerer Dauer der Einwirkung b u. c Chlorspirolsäure, Laurent's Chlorophenissäure (Chlorophenussäure), welche schwefelsaures Kupferoxyd purpurviolett, salpetersaures Silberoxyd citronengelb niederschlägt. Die Bildung dieser Körper ist leicht erklärlich, der Stickstoff tritt mit einem Theile Wasserstoff als Ammoniak aus, welches in der Mutterlauge enthalten und darin nachweisbar ist. Der übrig bleibende Wasserstoff wird entweder ganz oder theilweise durch Chlor ersetzt, wobei zu gleicher Zeit Sauerstoff in die Mischung eintritt. Chlor und Sauerstoff sind in der Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure disponibel. Chlor gestaltet das a Chloranilin unter gleichzeitiger Bildung von Chlorspirolsäure in c Chlor-

anilin aus. Brom bildet aus demselben Brom-Chloranilin. Chlorkalklösung zeigt in der aChloranilinlösung entweder gar nicht oder nur ausserordentlich schwach die Reaction des Anilins. Wenn aChloranilin in einer Verbrennungsröhre über grob gestossenen, erhitzten Kalk streicht, so erhält man in der Röhre Chlorcalcium und Anilin, welches als gelbes, nicht erstarrendes Oel überdestillirt, und alle Reactionen des reinen Anilins zeigt; ausserdem entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge, und eine grosse Quantität Kohle wird ausgeschieden. Wird aChloranilin in Dampfgestalt über schmelzendes Kalium geleitet, so erfolgt Feuerentwickelung, es entstehen Chlor- und Cyankalium unter Ausscheidung einer beträchtlichen Menge Kohlen.

Das aChloranilin ist eine äusserst schwache Basis, welche keine andere Basis, nicht einmal die Thonerde, aus ihren Salzen auszuscheiden im Stande ist. Es fällt Quecksilberchlorid weiss, Platin- und Palladiumchlorid prachtvoll orangegelb, Goldchlorid rothbraun, dessgleichen Kupfervitriol, letzteren jedoch nicht aus der wässerigen Lösung, sondern nur, wenn man in die siedende Kupferlösung einige Krystalle der Basis wirft, das Chloranilin erzeugt hiebei mit den genannten Salzen Doppelverbindungen. Galläpfeltinctur fällt die aChloranilinsalze in der Kälte nicht, beim Erwärmen jedoch sondert sich ein flockenartiger, gelber Niederschlag aus. Eisenchlorid, Eisenoxydulsalze und Zinkvitriol werden von aChloranilin nicht verändert, während alle diese Körper vom Anilin gefällt werden, ein schlagender Beweis, dass durch den Eintritt des Chlors in die Verbindung der basischen Eigenschaften derselben verringert worden sind. Die Salze des aChloranilins krystallisiren leicht, sind fast sämmtlich weiss, spielen gewöhnlich etwas ins Gelbe, bei überschüssiger Säure in das Violette und zeigen saure Reaction. Sie haben vollkommen die Eigenschaften wirklicher Salze, indem sie der Zerlegung durch doppelte Zersetzung fähig sind. Aetzende und kohlensaure Alkalien zerlegen dieselben leicht, letztere unter Entwickelung von kohlensaurem Gas. Auch Ammoniak bewirkt diese Zerlegung in den Lösungen, jedoch beim Erhitzen eines Gemenges der Basis mit Salmiak entbindet sich Ammoniakgas unter Entstehung eines chlorwasserstoffsauren Salzes. Die Sättigungs-Capacität des aChloranilins ist dieselbe, wie die des Anilins, und die Constitution der Salze desselben in nichts von den Ammoniaksalzen verschieden.

Chlorwasserstoffsaures a Chloranilin. Bildet aus einer warmen concentrirten Lösung farblose, durchsichtige, in Wasser lösliche, an der Luft unveränderliche Krystalle. Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Röhre sind sie sublimirbar, beim raschen Erhitzen jedoch wird das Salz unter Verbreitung eines violetten Dampfes zersetzt.

Chlorwasserstoffsaures ªChloranilin und Chlorplatin. Beim Erkalten einer siedenden, mit Chlorplatin versetzten Lösung von salzsaurem ªChloranilin schiesst dieses Doppelsalz in orangengelben, besonders in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslichen Krystallblättchen an. Im feuchten Zustande dem Lichte ausgesetzt, bedeckt es sich mit einer violetten Haut, vermuthlich in Folge der oxydirenden Einwirkung des Platinchlorids bei Gegenwart von Wasser. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bildet es runde Warzen, die keine Facetten zeigen.

Schwefelsaures ªChloranilin. Schiesst aus einer heissen weingeistigen Lösung in sternförmig-vereinigten, silberartig-glänzenden, bisweilen etwas ins Violette spielenden Nadeln an. Wasser löst es leichter als Alkohol, es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen dergestalt, dass ein Theil der Basis im unveränderten Zustande ausgeschieden wird, der Rückstand sich aber unter Entwickelung von schwefliger Säure schwärzt.

Salpetersaures ªChloranilin ist durch directe Verbindung mit Leichtigkeit darzustellen; aus einer Lösung des ªChloranilins in verdünnter Salpetersäure schiessen grossblättrige, etwas röthlich gefärbte Krystalle an, welche nach Hofmann nicht sublimirbar sind. Es löst sich in Wasser und Weingeist ziemlich leicht, schmilzt beim Erhitzen in einer Eprouvette zu einer dunklen, in Weingeist mit prächtig-violetter Farbe löslichen Masse, aus dieser Lösung schiesst ein Theil des Salzes im unveränderten Zustande wieder an.

Phosphorsaures ªChloranilin. Wenn zu einer weingeistigen Lösung des ªChloranilins Phosphorsäure gesetzt wird, so schiesst das genannte Salz als ein dicker Brei in blätterigen, in Wasser, wie auch in Alkohol ziemlich leicht löslichen Krystallen an.

Saures kleesaures ªChloranilin. Entsteht beim Lösen von ªChloranilin in einer erwärmten, wässerigen Kleesäurelösung, beim Erkalten schiesst das saure Salz in salpeterähnlichen Krystallnadeln an, welche aus einem Aggregat vieler, neben einander lagernder Säulen bestehen, sich daher zur Bestimmung nicht eignen, und durch abermalige Krystallisation zu reinigen sind. Es ist geruchlos, süsslich brennend schmeckend, in kaltem Wasser und Weingeist nur schwierig löslich, an der Luft färbt sich die Lösung, und lässt nach und nach ein rothes Pulver ablagern. Dieses Salz entspricht in seiner Zusammensetzung dem sauren kleesauren Ammoniak und dem von Zinin analysirten sauren kleesauren Naphtalidam. Die Darstellung eines neutralen kleesauren ªChloranilins konnte Hofmann nicht bewerkstelligen.

aChloranilin und Sublimat. Dieses Doppelsalz sondert sich nach einigen Augenblicken als ein aus schönen, kleinen Nadeln bestehender Krystallbrei aus, wenn eine Lösung des aChloranilins in Alkohol mit einer siedenden weingeistigen Lösung von Quecksilbersublimat versetzt wird. Auch mit Zinnchlorür bildet das aChloranilin ein schönes, silberartig glänzendes Doppelsalz (Hofmann).

bChloranilin.

Synonyme: Dichloranilin, Amachlophenise.

Ein noch nicht näher untersuchter, basischer Körper, welcher bei der Destillation des Bichlorisatins mit Kalihydrat und ein wenig Wasser entsteht, und sich, in langen Säulen auskrystallisirt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit anlegt.

cChloranilin.

Synonyme: Trichloranilin, Amachlophenose.

Formel: $C_{12}\,H_4\,Cl_3\,N.$ In 100 Theilen:

12 At.	Kohlenstoff	900,00	72	36,36
4 „	Wasserstoff	50,00	4	2,03
3 „	Chlor	1327,95	108	54,54
1 „	Stickstoff	175,00	14	7,07
1 „	cChloranilin =	2452,95	198	100,00

Zu der Darstellung dieses Körpers wird das rohe Product, welches bei der Einwirkung von Chlor auf cChloranilin entsteht, und welches ein Gemenge von Chlorphenissäure (cChlorspirolsäure) und cChloranilin ist, der Destillation mit Kalilauge unterworfen. cChloranilin geht mit Wasserdämpfen über, und legt sich in der abgekühlten Vorlage in langen, nadelförmigen Krystallen auf dem Wasser an, während cchlorspirolsaures Kali im Rückstande der Retorte bleibt. Das cChloranilin zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, die Lösung reagirt neutral, ist in Wasser wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich.

aBromanilin.

Synonym: Amabrophenese.

Formel: $C_{12}\,H_6\,Br\,N.$ In 100 Theilen:

12 At.	Kohlenstoff	900,00	72	41,86
6 „	Wasserstoff	75,00	6	3,49
1 „	Brom	978,31	80	46,51
1 „	Stickstoff	175,00	14	8,14
1 „	aBromanilin =	2128,31	172	100,00

Das ^{a}Bromanilin entsteht ganz auf dieselbe Weise aus dem Bromisatin, wie das ^{a}Chloranilin aus dem Chlorisatin erzeugt wird. Es destillirt in derselben Weise eine neue bromhaltige Basis über. Die Reinigung des Rohproductes ist ganz auf dieselbe Weise, wie die der entsprechenden Chlorbasis, auszuführen. Das ^{a}Bromanilin krystallisirt in ansehnlichen, farblosen Oktaëdern, welche von dem ^{a}Chloranilin, dem äusseren Ansehen nach, durchaus nicht unterscheidbar sind, schmilzt bei 50° vollständig zu einer violetten, bei 46° wieder fest werdenden ölartigen Flüssigkeit. Es kommt mit dem ^{a}Chloranilin, sowohl in seinen Eigenschaften, namentlich was Geruch und Geschmack anbelangt, als auch in seinen Verbindungen, beinahe vollständig überein. Seine Salze theilen dem Fichtenholz, so wie die des Anilins und Chloranilins, eine gelbe, dem Chlorkalk eine rothbraune Färbung mit, das reine ^{a}Bromanilin wird im gelösten Zustande durch den Chlorkalk zwar violett, jedoch schwächer als das reine Anilin, gefärbt.

Chlorwasserstoffsaures ^{a}Bromanilin. Aus einer heissen gesättigten Lösung des ^{a}Bromanilins in Chlorwasserstoffsäure anschiessend, bildet es strahlige, perlmutterartig-glänzende Fasern, beim langsamen Verdunsten einer Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure erscheint es in ansehnlichen, vollständig ausgebildeten, dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehörigen Krystallen, welche dem chlorwasserstoffsauren ^{a}Chloranilin isomorph sind.

Chlorwasserstoffsaures ^{a}Bromanilin bildet mit Chlorplatin ein der entsprechenden Chloranilinverbindung gleiches, dem äussern Ansehen nach durchaus nicht unterscheidbares Doppelsalz.

Kleesaures ^{a}Bromanilin. Schiesst aus einer weingeistigen Lösung der Basis, welche mit einer wässerigen Lösung von Kleesäure versetzt ist, an, die sich ausscheidenden Krystalle sind nach dem Abfiltriren durch Umkrystallisiren in heissem Wasser zu reinigen. Das Salz bildet undeutliche Krystalle, ist in Wasser und Alkohol schwer, und in Aether gar nicht löslich.

^{b}Bromanilin.

Synonyme: Dibromanilin, Amabrophenise.

Formel: $C_{12} H_6 Br_2 N$.

					In 100 Theilen:
12 At.	Kohlenstoff		900,00	72	28,57
6 „	Wasserstoff		75,00	6	2,37
2 „	Brom		1956,62	160	63,50
1 „	Stickstoff		175,00	14	5,56
1 „	^{b}Bromanilin	=	3106,62	252	100,00

Zu der Darstellung desselben wird Bibromisatin mit Kalihydrat und einem kleinen Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. ᵇBromanilin geht als eine krystallinische, in der Vorlage erstarrende Masse über, und kann, nachdem das mit übergegangene Ammoniak durch Abwaschen mit Wasser vollständig entfernt ist, durch Lösen in kochendem Weingeist und Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden.

Es bildet in diesem Zustande ansehnliche, platte, vierseitige, rhombische, blendend weisse Säulen, welche jedoch keine Endflächen zeigen. Es ist in siedendem Wasser wenig löslich, und schiesst aus der wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, feinen Nadeln an, bis zu 50—60° erhitzt schmilzt es zu einer dunklen, ölartigen Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen auch nach langer Zeit nicht erstarrt, durch Bewegung jedoch plötzlich zu einer festen Krystallmasse erhärtet. Seine Lösung färbt das Fichtenholz gelb, wie das Anilin. Das ᵇBromanilin zeigt noch schwächere, basische Eigenschaften, als das ᵃBromanilin, bildet jedoch noch mit Säure krystallisirbare, wenn schon wenig stabile Salze, und wird durch Alkalien aus denselben gefällt. Seine Lösung in Salzsäure wird durch Chlorplatin orangegelb und krystallinisch niedergeschlagen.

Chlorwasserstoffsaures ᵇBromanilin. Wird durch Lösen der Basis in heisser Salzsäure erhalten, und bildet palmzweigähnliche Krystalle. Es wird schon durch reines Wasser, unter Absonderung von ᵇBromanilin, welches in Gestalt farbloser Oeltropfen auf die Oberfläche steigt, zersetzt.

ᶜBromanilin.

Synonyme: Bromaniloid nach Fritzsche, Tribromanilin, Amabrophenose.

Entdeckt von Fritzsche, entsteht durch Einwirkung des Broms sowohl auf Anilin, als auch auf das ᵃ und ᵇBromanilin.

Formel: $C_{12}\,H_4\,Br_3\,N$. In 100 Theilen:

12 At.	Kohlenstoff	900,00	72	21,82
4 „	Wasserstoff	50,00	4	1,22
3 „	Brom	2934,93	240	72,72
1 „	Stickstoff	175,00	14	4,24
1 „	ᶜBromanilin =	5669,93	330	100,00

Um es darzustellen, fügt man zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem ᵃ oder ᵇBromanilin Bromwasser, wobei das Brom augenblicklich verschwindet, und unterwirft den erhaltenen, weisslich violetten Niederschlag mit Wasser der Destillation. Beim Beginn der Destilla-

tion legt sich das ᶜBromanilin in schönen, prachtvoll glänzenden, schneeweissen Krystallen in der Vorlage an, gegen Ende der Destillation geht das violette Nebenproduct über.

Aus der Lösung in Alkohol schiesst das ᶜBromanilin in glänzenden, farblosen, leicht pulverisirbaren Nadeln an, bei 117° schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, bei 300° siedet es, und destillirt unverändert über. Es verhält sich vollkommen indifferent, verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen, ist in Wasser unlöslich, Alkohol und Aether nehmen in der Kälte wenig, in der Wärme viel von demselben auf. Aetzendes Kali verhält sich, selbst in der Hitze, indifferent gegen das ᶜBromanilin, dagegen löst es sich in erwärmter conc. Schwefelsäure, scheidet sich jedoch beim Erkalten grösstentheils wiederum aus, und beim Verdünnen wird der Rest vollständig aus der Lösung gefällt. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht purpurrothe Färbung, und kochende conc. Salpetersäure bewirkt Zersetzung.

Chlorbromanilin.

Synonyme: Chlorbibromanilin, Amachlobrophenose.

Wird erhalten, wenn ᵃChloranilin so lange mit Brom erhitzt wird, bis selbst beim Schmelzen keine Bromwasserstoffsäure mehr entbunden wird. Die erkaltete Masse wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, welches so lange fortzusetzen ist, bis jede Spur von Bromwasserstoff entfernt ist, in kochendem Alkohol gelöst, welches unter schwach violetter Färbung geschieht, und beim Erkalten scheidet sich Chlorbromanilin in weissen, häufig einen Stich in das Röthliche zeigenden Säulen aus.

Das Chlorbromanilin ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird dagegen von Alkohol und Aether mit Leichtigkeit aufgenommen, unter heissem Wasser schmilzt es zu einer braunen, ölartigen Flüssigkeit, wird in diesem Zustande leicht mit den Dämpfen des siedenden Wassers übergerissen, und verdichtet sich an den Wänden der Vorlage zu glänzenden Nadeln. Basische Eigenschaften zeigt das Chlorbromanilin, ähnlich dem Trichloranilin, nicht; concentrirte Schwefelsäure, so wie Salzsäure lösen es, erstere unter violetter Färbung, auf, durch Wasser wird es jedoch aus diesen Lösungen im unveränderten Zustande gefällt. Von Kali und Ammoniak wird das Chlorbromanilin beim Erwärmen, ohne jedoch Veränderung oder Zersetzung zu erleiden, gelöst, dagegen wird es durch conc. Salpetersäure zersetzt. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Bleioxyd geht es keine Verbindungen ein.

Jodanilin.

Entdecker: Hofmann 1848.

Formel: $C_{12} H_6 J N$.

					In 100 Theilen:
12 At.	Kohlenstoff		900	72,00	33,04
6 „	Wasserstoff		75	6,00	2,75
1 „	Jod		1575	126,36	57,79
1 „	Stickstoff		175	14,00	6,42
1 „	Jodanilin	=	2725	218,36	100,00

Jod löst sich in wasserfreiem Anilin mit dunkelbrauner Farbe und unter ziemlich heftiger Wärmeentwicklung. Wenn ein Ueberschuss von Jod vermieden worden ist, so schiessen nach einiger Zeit lange, von einer braunen Mutterlauge umgebene Nadeln von jodwasserstoffsaurem Anilin an, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, weniger leicht in Aether lösen, und durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle vollkommen rein zu erhalten sind. Die braune Mutterlauge enthält eben dieses Salz im gelösten Zustande, etwas freies Jod, ein braunes, jodhaltiges Zersetzungsproduct des Anilins und das jodwasserstoffsaure Salz einer jodhaltigen Basis, das gleich näher zu beschreibende Jodanilin.

Darstellung des Jodanilins: Wasserfreies Anilin wird nach und nach mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte Jod versetzt, die braune Lösung erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche nebst geringen Mengen der so eben genannten Verbindungen vorzugsweise jodwasserstoffsaures Jodanilin enthält. Beim Versetzen dieser Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von 1,1 spec. Gewicht bleibt salzsaures Anilin in der Lösung, und schwerlösliches salzsaures Jodanilin wird niedergeschlagen. Concentrirte Salzsäure ist beim Fällen zu vermeiden, indem sonst salzsaures Anilin mit niederfallen würde. Das salzsaure Jodanilin ist ein paarmal mit Salzsäure abzuwaschen, und dann in siedendem Wasser zu lösen, wobei schön rubinrothe, scharfe Krystalle entstehen, denen jedoch eine gewisse Menge freien Jods anhängt. Durch Umkrystallisiren ist es kaum möglich, diesen hartnäckig anhängenden Jodgehalt gänzlich zu beseitigen, doch glückt dieses vollständig durch Behandeln mit Thierkohle, und man erhält auf diese Weise grosse, perlmutterglänzende, der Benzoësäure sehr ähnliche Tafeln von salzsaurem Jodanilin. Aus der Lösung dieses Salzes fällt ätzendes Ammoniak blendend weisses, krystallinisches, jedoch noch nicht absolut reines Jodanilin. Um es vollkommen frei von einer kleinen Menge einer fremden jodhaltigen Materie, bisweilen auch von Spuren von phosphorsaurem Kalk aus der Kohle zu erhalten, bedarf es einer Lösung in Alkohol, in welchem diese verunreinigenden

Körper gänzlich unlöslich sind. Beim Versetzen der geistigen Lösung mit Wasser erhält man reines Jodanilin.

Das Jodanilin bildet prismatische Krystalle, keine Oktaëder, und nähert sich in vielfachen Beziehungen dem Anilin, mehr jedoch noch dem Chloranilin und Bromanilin. Es besitzt denselben weinartigen, angenehmen Geruch, denselben brennenden aromatischen Geschmack, und ist eben so löslich in Weingeist, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen, in Wasser löst es sich nur spärlich, und seine Lösungen verhalten sich indifferent. Das Jodanilin schmilzt bei 60° zu einer gelblichen, ölartigen Flüssigkeit, ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, destillirt schon leicht mit Wasserdämpfen über und sein Dampf ist mit rufsiger, leuchtender Flamme brennbar. Das Jodanilin färbt Fichtenholz und Hollundermark wie Anilin, Chloranilin und Bromanilin intensiv gelb, zeigt jedoch auf Zusatz von Chlorkalk nicht die violette Reaction des Anilins, sondern nimmt röthliche Färbung an, auch durch Chromsäurelösung wird das Jodanilin nicht verändert. Dagegen wird das geschmolzene Jodanilin von fester Chromsäure mit Heftigkeit zerstört, jedoch tritt keine Entzündung der Masse ein, wie dieses bei dem Anilin und Bromanilin der Fall ist. Ueberhaupt hat das Jodanilin nur geringe Beständigkeit, schon beim Liegen an der Luft überzieht es sich rasch mit einer braunen, metallisch-glänzenden Schicht, und wird nach und nach durch Blofslegen von Jod vollständig schwarz gefärbt.

Die Jodanilinsalze krystallisiren eben so leicht, wie die Anilinsalze, sind jedoch meistens noch weniger löslich, wie denn überhaupt durch den Eintritt des Jods die basischen Eigenschaften des Anilinatoms beträchtlich geschwächt sind. Eine wässerige Anilinlösung scheidet aus den Jodanilinsalzen die Base, und während das Anilin die Basen aus verschiedenen Metallsalzen fällt, scheidet das Jodanilin nur die Thonerde aus ihren Salzen.

Eisenoxydsalze und Zinksalze namentlich erleiden durch Jodanilin keine Zerlegung, während dem durch schwefelsaures Kupferoxyd ein gelblicher Niederschlag, vermuthlich eine Doppelverbindung, entsteht.

Chlorwasserstoffsaures Jodanilin (C_{12} H_6 N J, H Cl) ist ein nur wenig in kaltem Wasser lösliches, in Aether unlösliches, dagegen in Weingeist lösliches Salz. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in Blättern und breiten dünnen Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Jodanilin verhält sich dem eben beschriebenen Salze ganz gleich.

Jodwasserstoffsaures Jodanilin ist eine strahlige, sich leicht zersetzende, um Vieles leichter lösliche Krystallmasse.

Schwefelsaures Jodanilin (C_{12} H_6 N J, H S O_4) bildet weisse glänzende Schuppen und verhält sich, was Löslichkeit anbelangt, dem salzsauren Salz vollkommen gleich.

Kleesaures Jodanilin (C_{12} H_6 N J, H C_2 O_4) krystallisirt in schönen, langen, abgeplatteten Nadeln, ist in Alkohol und Wasser schwierig, in Aether nicht löslich.

Salzsaures Jodanilin krystallisirt aus einer wässrigen Lösung in schönen, haarfeinen Nadeln von 3—4 Centimeter Länge, ist löslicher in Wasser, namentlich in siedendem, als die vorhergehenden Salze, und wird auch von Alkohol und Aether mit Leichtigkeit aufgenommen. Salpetersaures Silberoxyd fällt die Lösung nicht. (?)

Das Jodanilin-Platinchlorid (C_{12} H_6 N J, H Cl, Pt Cl_2) wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchlorid als ein schöner, orangegelber, krystallinischer Niederschlag, welcher durch Waschen mit Aether leicht rein erhalten werden kann, gefällt.

Dessgleichen gibt das salzsaure Salz, mit Goldchlorid versetzt, einen scharlachrothen Niederschlag, welcher sich rasch absetzt.

Die Umbildungen, welche das Jodanilin durch den Einfluss mancher Agentien, namentlich des Kaliums, der Kalilösung, des Chlors, des Broms, erleidet, sind denen des Anilins vollkommen analog. Kolbe, Hofmann und Melsens haben das Verhalten des Chloranilins und Bromanilins gegen Kaliumamalgam erforscht, und gefunden, dass sich aus diesen Basen das Anilin mit Leichtigkeit wieder herstellen lässt. Auch das Jodanilin erleidet ähnliche Rückbildung. Bringt man z. B. eine Lösung des salpetersauren Jodanilins mit Kaliumamalgam zusammen, so entsteht augenblickliche Zersetzung, und die Flüssigkeit gibt alsbald mit Silbersalpeter einen gelben Niederschlag von Jodsilber.

Cyananilin.

Entdecker: Hofmann 1848.

Formel: C_{14} H_7 N_2 = C_{12} H_7 N + Cy.

				In 100 Theilen:
14 At.	Kohlenstoff	1050	84	70,58
7 „	Wasserstoff	87,5	7	5,88
2 „	Stickstoff	350,	28	23,54
1 „	Cyananilin =	1487,5	119	100,00

Bildung desselben: Lässt man einen Strom Cyan durch Anilin streichen, oder auf eine kalte alkoholische Lösung des Anilins (1 Th. Anilin in 5—6 Th. Weingeist) wirken, so erfolgt Verschluckung des Gases unter Wärmeentwickelung, die Flüssigkeit nimmt eine rothe,

sich zuletzt bis zur Undurchsichtigkeit steigernde Färbung an, und es verbreitet sich Cyanwasserstoff-Geruch, welcher später dem Geruch des Cyans Platz macht. Verkorkt man jetzt das Gefäfs, so ist nach 12 Stunden durchaus kein Cyangeruch, wohl aber ein starker Blausäuregeruch in der Flüssigkeit wahrnehmbar, und es hat sich ein starker krystallinischer Absatz gebildet. Die Krystalle sind nach dem Abfiltriren von anhängender Mutterlauge gelb, fast roth gefärbt, und durch anhaltendes Waschen mit kaltem Alkohol, in welchem das Cyananilin beinahe unlöslich ist, oder, nach nur flüchtigem Abspülen mit Alkohol, durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Zersetzung des schwefelsauren Cyananilins mit Ammoniak zu reinigen. In völlig farblosen, prachtvoll irisirenden, kleinen Krystallblättchen erhält man das Cyananilin durch wiederholtes Umkrystallisiren in sehr grossen Mengen kochenden Weingeistes.

Die dünnen Krystallflitter des Cyananilins sind geruchlos, geschmacklos, farblos, von dem Glanz des metallischen Silbers, eben so schwerlöslich in Aether, Holzgeist, Schwefelalkohol, Benzol, fetten und ätherischen Oelen, als in Alkohol, in Wasser fast unlöslich, bei 210—220 C. zu einem gelben Oele schmelzbar und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Seine Lösungen verhalten sich vollkommen neutral, Fichtenholz, Chlorkalk und verdünnte Chromsäurelösung zeigen mit Cyananilin nicht die charakteristischen Reactionen des Anilins.

Die Cyananilinsalze sind mit einiger Schwierigkeit darstellbar, indem bei einer längeren Berührung mit Säuren die Base eigenthümliche Veränderungen erleidet, Cyan setzt sich, seiner Neigung gemäss, mit den Elementen des Wassers um, und Anilin wird frei. Man muss desshalb die Salze so schnell als möglich in fester Form zu erhalten suchen, und es glückt demgemäss die Darstellung der festen Cyananilinsalze am Besten. Die Cyananilinsalze verhalten sich als Anilinsalze, zu denen sich einfach die Elemente des Cyans gesellt haben, doch versuchte es Hofmann vergebens, durch Einwirkung von Cyangas auf Anilinsalze Cyananilinsalze zu erhalten.

Das salzsaure Cyananilin hat die Formel: Cy, $C_{12} H_7 N$, H Cl, und wird durch Lösen des Cyananilins in siedender verdünnter Salzsäure, und Versetzen der heiss filtrirten, gelben Lösung mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, wobei Entfärbung und reichliche Krystallabsonderung eintritt, dargestellt. Das salzsaure Cyananilin bildet farblose Krystalle, und ist ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches Salz, in conc. Chlorwasserstoff ist es beinahe unlöslich, während verdünnte Säure es leicht löst. Diese Lösung erleidet durch Abdampfen fast vollständige Zersetzung, es bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, welche aus Chlorammonium, chlorwasserstoff-

saurem Anilin, Oxanilid, Oxamid und Oxamid-Oxanilid besteht. Die Bildung dieser sämmtlichen Körper ist leicht erklärlich, sie beruht auf der Neigung des Cyans, sich die Elemente des Wassers anzueignen, welche dasselbe auch im gepaarten Zustande bewahrt.

Bromwasserstoffsaures Anilin verhält sich ähnlich, und krystallisirt noch leichter. Formel: Cy, C_{12} H_7 N, Br H.

Salpetersaures Cyananilin. Formel: (Cy, C_{12} H_7 N, H N O_6). Cyananilin löst sich leicht in siedender verdünnter Salpetersäure, beim Abkühlen erhält man das Salz in langen weissen Nadeln, welche sich ohne Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen. Salpetersaures Cyananilin bildet mit salpetersaurem Silberoxyd ein krystallisirendes Doppelsalz.

Cyananilin-Platinchlorid (Cy, C_{12} H_7 N, H Cl, Pt Cl_2) erhält man in schönen, orangegelben, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln, wenn man eine siedend-gesättigte Lösung von Cyananilin in ziemlich starker Chlorwasserstoffsäure mit einer conc. Platinlösung vermischt, und die erhaltenen Krystalle mit Aether abwäscht.

Cyananilin-Goldchlorid (Cy, C_{12} H_7 N, H Cl, Au Cl_3) erhält man gleichfalls als orangefarbenen Niederschlag beim Vermischen einer alkoholischen oder salzsauren Lösung des Cyananilins mit Goldchlorid. Ist in Aether löslich.

Von dem Brom wird das Cyananilin gleichfalls heftig angegriffen, es entsteht anfänglich ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich Tribromocyananilin, später Tribromanilin, ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper. Kali oder Natron greifen das Cyananilin nur schwierig an, selbst bei stundenlangem Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung erfolgt nicht die mindeste Veränderung, beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sich Anilin und Ammoniak, der Rückstand enthält kein kleesaures Kali.

Melanilin.

Entdecker: Hofmann 1848.

Formel: C_{26} H_{13} N_3.				In 100 Theilen:
26 At.	Kohlenstoff	1950	156	73,93
13 „	Wasserstoff	162,5	13	6,16
3 „	Stickstoff	525	42	19,91
1 „	Melanilin =	2637,5	211	100,00

Darstellung: Man leitet Chlorcyangas (erhalten durch Einleiten von Chlorgas in Cyanquecksilber) in wasserfreies Anilin, wobei jedoch sorgfältig darauf zu achten ist, dass dem Chlorcyan kein freies Chlor beigemengt ist, indem sonst durch die Bildung von Trichlor-

anilin und Chlorophenissäure der Process sehr complicirt wird; es muss demgemäss bei der Bereitung des Gases stets überschüssiges Cyanquecksilber angewandt, und die vollständige Entfärbung der mit Chlor gefüllten Flasche abgewartet werden, ehe man die Einwirkung beginnen lässt. Die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin gibt sich durch bedeutende Temperaturerhöhung als eine sehr energische zu erkennen, das Gas wird begierig verschluckt, die Flüssigkeit färbt sich dunkel, und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse (chlorwasserstoffsaures Anilin), welche später nach vollendeter Absorption in eine feste, durchsichtige, schwach braune, hartnäckig den Wänden des Gefässes anklebende Substanz übergeht. Es ist dieselbe der Hauptmasse nach als salzsaures Melanilin zu betrachten. Die oben erwähnte krystallinische Masse des salzsauren Anilins ist durch Erwärmen eine Zeitlang geschmolzen zu erhalten, um die Einwirkung des Gases zu vollenden. Das rohe chlorwassersaure Melanilin löst sich beinahe vollständig in Wasser; Ammoniak oder besser Kalilauge scheiden aus der filtrirten Flüssigkeit blendend weisses, nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrendes Melanilin, welches nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser durch Lösen in einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser und Umkrystallisiren zu reinigen ist. Letztere Operation muss, falls es erforderlich sein sollte, wiederholt werden, und man erhält auf diese Weise die Base in vollkommen reinen, weissen Platten.

Das Melanilin ist durch Zusammentreten von 2 Aeq. Anilin entstanden, welche ein Aeq. Wasserstoff in der Form von Chlorwasserstoff verloren haben, an dessen Stelle eine proportionale Menge Cyan getreten ist.

$$\underset{\text{Anilin}}{2\ C_{12}H_7N} + C_2NCl = \underset{\text{Chlorwasserstoffsaures Melanilin.}}{C_{26}H_{13}N_3,\ HCl}$$

Das reine Melanilin bildet weisse, harte, zerreibliche, im feuchten Zustande an der Luft leicht einen Stich ins Röthliche annehmende Krystallblättchen. Sie sind ohne allen Geruch, schmecken jedoch, besonders in der alkoholischen Lösung, bitter, schmelzen bei 120—130° zu einer schwach gefärbten, ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 150—170° wird das Melanilin zersetzt, unter Entwickelung von Ammoniakdämpfen destilliren farblose Anilintropfen über, und es bleibt eine durchsichtige, schwach braun gefärbte, spröde, amorphe, harzähnliche Masse in der Retorte zurück, welche in Alkohol, wie in conc. Schwefelsäure, löslich ist. Es besteht dieser Rückstand nach Hofmann's Untersuchung aus $C_{54}H_{25}N_7$. Es möchte als eine Verbindung von Anilin-Mellon mit Anilin zu betrachten sein, und überhaupt vermittelst der Trennung

von 2 Anilinatomen von 3 Aeq. Melanilin gebildet werden. Das Melanilin ist nur wenig löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelalkohol, fetten und ätherischen Oelen, zeigt sehr schwach basische Reaction auf Pflanzenfarben, und seine Salze reagiren weder auf Fichtenholz, noch Chromsäure, noch Chlorkalk, noch Eisensalze. Zinkvitriol trübt es schwach, dagegen entstehen auf Zusatz von Kupfervitriol, Silbersalpeter und Quecksilbersublimat flockige Doppelverbindungen. Das Melanilin wird leicht und unter schwacher Wärmeentwickelung von den Säuren gelöst, und bildet krystallisirbare, farblose oder schwach geröthete, der doppelten Zersetzung fähige Salze. Sie sind von neutraler Zusammensetzung, reagiren nicht auf rothes Lackmuspapier, und verhalten sich in ihrer Constitution den Ammoniaksalzen analog. Sie zeigen bitteren Geschmack, und werden durch Kali, Natron und Ammoniak zerlegt, kohlensaure Alkalien fällen aus ihnen unter Entbindung von Kohlensäure reines Melanilin.

Schwefelsaures Melanilin ($C_{26} H_{13} N_3 + H S O_4$) krystallisirt einige Zeit nach dem Vermischen der Lösungen in rhombischen, zu Sternen vereinigten Blättchen, und ist ein in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser viel leichter, auch in Alkohol und Aether lösliches Salz.

Salpetersaures Melanilin. $C_{26} H_{13} N_3 + H N O_6$. Es krystallisirt wegen seiner Schwerlöslichkeit am leichtesten von allen Melanilinsalzen, und Hofmann wendet aus diesem Grunde Salpetersäure als Reagens auf Melanilin an. Das Salz ist luftbeständig, krystallisirt in Nadeln und ist in heissem Alkohol kaum, aber in Aether löslich, beim Aufbewahren nimmt es schnell eine rothe Färbung an.

Saures oxalsaures Melanilin ($C_{26} H_{13} N_3$, $H C_2 O_4$, $H C_2 O_4$) erhält man durch Uebersättigen der Basis mit Kleesäure, es bildet dem schwefelsauren Salz vollkommen ähnliche Krystalle, welche in Aether beinahe unlöslich, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in den beiden letzt genannten siedenden Lösungsmitteln jedoch leicht löslich sind.

Die Verbindungen, welche das Melanilin mit der Phosphorsäure eingeht, sind sehr löslich und nur langsam krystallisirbar. Bedürfen weiterer Untersuchung.

Salzsaures Melanilin ($C_{26} H_{13} N_3$, $H Cl$) ist das löslichste aller Melanilinsalze. Eine Lösung der Basis in Salzsäure krystallisirt nicht beim freiwilligen Verdünsten an der Luft, neben Schwefelsäure oder im Wasserbade trocknet sie zu einem schwach gefärbten, durchsichtigen, an der Luft nur allmählich krystallinisch werdenden Gummi ein.

Das bromwasserstoffsaure Melanilin ($C_{26} H_{13} N_3$, H Br) ist gleichfalls sehr löslich, wenn schon in einem minder hohen Grade, als das salzsaure Salz, und kann ohne Schwierigkeit in schönen, sternförmigen vereinten Nadeln erhalten werden.

Jodwasserstoffsaures Melanilin ($C_{26} H_{13} N_3$, H J). Das Melanilin wird durch eine concentrirte Lösung von Hydrojodsäure in ein gelbes, zu Boden sinkendes, ölartiges Liquidum verwandelt, welches nach und nach zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle lösen sich in siedendem Wasser, wie auch in Alkohol, und zersetzen sich rasch in Berührung mit der Luft, indem die Jodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt wird.

Fluorwasserstoffsaures Melanilin wird leicht durch Lösen der Basis in verdünnter Flufssäure erhalten, und bildet wohl ausgebildete, stets eine röthliche Farbe zeigende, ziemlich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol lösliche Krystalle.

In einer Lösung des Melanilins in Salzsäure erzeugt Platinchlorid einen schwach krystallinischen, blassgelben Niederschlag, aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man undeutliche orangegelbe Krystalle. Die Formel dieser Doppelverbindung ist $C_{26} H_{13} N_3$, H Cl, Pt Cl_2.

Desgleichen nimmt eine Lösung des salzsauren Melanilins auf Zusatz von Chlorgold eine tiefgelbe Farbe an, wird trübe und undurchsichtig, klärt sich jedoch nach etwa einer halben Stunde, und ist nun mit prächtigen goldglänzenden Nadeln durchzogen. Die Formel dieses Golddoppelsalzes ist $C_{26} H_{13} N_3$, H Cl, Au Cl_3.

Beim Versetzen alkoholischer Lösungen von Melanilin und Silbersalpeter erhält man harte und abgerundete Krystalldrusen, welche annähernd der Formel 2 ($C_{26} H_{13} N_3$, A g N O_6) entsprechen.

Auch Quecksilberchlorid erzeugt in Melanilinlösungen einen weissen, leicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung erhält man lange, weisse Nadeln.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Melanilin erzeugen sich Krystalle eines chlorwasserstoffsauren Salzes einer chlorhaltigen Basis, welche Hofmann mit dem Namen Dichloromelanilin bezeichnet, und welche mit Platinchlorid ein schön orangegelbes, krystallinisches, durch Waschen mit Aether leicht rein zu erhaltendes Doppelsalz gibt.

Eine ähnliche Metamorphose erleidet das salzsaure Melanilin durch Brom, es entsteht durch die Einwirkung desselben das salzsaure Salz einer bromhaltigen Basis, deren Lösung auf Zusatz von Ammoniak eine weisse Krystallmasse von Dibromomelanilin bildet. Dibromomelanilin-Platinchlorid, von Hofmann auf dieselbe Weise, wie fast alle einschläglichen Doppelplatin-Alkaloidsalze dargestellt,

bildet einen orangegelben Niederschlag, welcher beim Erkalten in prächtigen, goldglänzenden Schuppen krystallisirt.

Versuche von Hofmann, um die jodhaltige Basis des Melanilins durch Behandeln des Alkaloids mit Jod zu erhalten, waren vergebens. Indessen lässt sich Dijodomelanilin mit Leichtigkeit darstellen, wenn man eine ätherische Lösung von Jodanilin mit Chlorcyan behandelt. Wenn ein Strom dieses Gases in eine derartige Lösung geleitet wird, so erscheint alsbald ein krystallinischer Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Jodanilin, welcher jedoch bei längerer Behandlung verschwindet, statt dessen entsteht eine durchsichtige, harzähnliche Masse, welche nur nach und nach krystallinische Beschaffenheit annimmt, und beinahe vollständig aus salzsaurem Dijodomelanilin besteht. Ammoniak oder besser Kali fällt aus diesem Salze einen weissen Niederschlag von Dijodomelanilin. Das Platindoppelsalz dieses Körpers entspricht folgender Formel:

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ J_2 \end{matrix} \right\} N_3,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2.$$

Gewöhnliche Salpetersäure löst Melanilin unter starker Wärmeentwickelung, und es bildet sich eine Krystallmasse von salpetersaurem Melanilin. Nimmt man eine stärkere Säure, oder auch einen grossen Ueberschuss von gewöhnlicher, oder erhitzt man bis zum Sieden, so erfolgt jedoch äusserst energische Reaction, und gleiche Theile rauchender Salpetersäure und Melanilin verpuffen heftig. Durch gemäfsigte Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Melanilin entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, eine prachtvolle neue Basis, welche in orangegelben, ins Violette schillernden Krystallen anschiesst, oder citronengelben Prismen einer neuen Säure, welche mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet.

Lässt man Chlorcyangas durch eine ätherische Lösung von Nitroanilin streichen, so erhält man einen krystallinischen Rückstand, welcher neben etwaigem unzersetztem Nitroanilin zwei neue Körper enthält. Siedendes Wasser entzieht nämlich diesem krystallinischen Rückstande das salzsaure Salz eines dinitrirten Melanilins, des Dinitromelanilins, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich gelbliche Nadeln eines indifferenten Körpers ab.

Das Dinitromelanilin, welches mit den meisten Säuren krystallisirte, farblose Salze bildet, ist eine schuppige, krystallinische, in Alkohol schwer, in Aether noch schwieriger lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Basis, welche aus $C_{26}\ H_{11}\ N_5\ O_8$ besteht. Sie ist unstreitig das interessanteste Product dieser ganzen Reihe, aus ihrer alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser

als eine prachtvolle, den Glanz des metallischen Goldes besitzende Masse gefällt.

Das salzsaure Salz des Dinitromelanilins gibt mit Platinchlorid ein gelbes, krystallinisches, in Wasser und Weingeist wenig, in Aether unlösliches Doppelsalz. Nitroanilin-Platinchlorid ist in Wasser leicht löslich.

Eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Melanilins absorbirt eine beträchtliche Menge Cyangas. Ueberlässt man die damit gesättigte Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche der Ruhe, so lagern sich bald gelbliche, seidenartig-glänzende Krystalle ab, und nach einigen Stunden bildet die ganze Flüssigkeit eine weiche Krystallmasse. Der Geruch nach Cyan ist vollständig verschwunden, während die Gegenwart von Cyanwasserstoff unverkennbar ist. Hofmann belegt den auf diese Weise gebildeten Körper mit dem Namen Dicyanomelanilin und gibt denselben die Formel

$$\begin{matrix} C_{30} \\ H_{13} \\ N_5 \end{matrix} = Cy_2, C_{26} H_{13} N_3.$$

Das Dicyanomelanilin entsteht einfach aus dem Melanilin durch Aufnahme von 2 Aeq. Cyan, und seine Bildung ist der des Cyananilins ähnlich. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch in siedendem Alkohol ziemlich löslich, bildet im reinen Zustande schwach gelb gefärbte Nadeln, und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Das Melanilin ist eine gepaarte Base von ähnlicher, aber complicirterer Constitution, wie das Cyananilin. Während in dem letzteren das Anilinatom nur ein Cyanäquivalent assimilirt hat, finden wir es in dem ersteren mit einer ganzen Cyanverbindung, dem Cyananilid, vereinigt, und die Fähigkeit des Anilins sich, unbeschadet seiner basischen Eigenschaften, mit anderen Verbindungen zu verschmelzen, hat in dem Melanilin keineswegs eine Grenze gefunden; in dem Dicyanomelanilin sehen wir zwei weitere Cyanäquivalente eintreten, und vorläufige Versuche haben gezeigt, dass diese Anhäufung noch gesteigert werden kann. In dem Dicyanomelanilin lassen sich die basischen Eigenschaften des Melanilinatomes immer noch erkennen, obschon sie weiter zurückgetreten sind, als in den durch Substitution entstehenden Abkömmlingen. Das Dicyanomelamin löst sich nach Hofmann mit Leichtigkeit in Säuren, selbst Pflanzensäuren, bildet jedoch mit denselben nicht, wie dieses die Substitutionsbasen leicht thun, krystallisirte Verbindungen, Salze. Aus den Lösungen in Säuren wird es sowohl durch Kali, als auch durch Ammoniak, gefällt. Es gelingt indessen dieses nur dann, wenn die

Säurelösung augenblicklich mit einem Alkali versetzt wird, da sich die Lösungen des Dicyanomelanins in Säuren bald zersetzen, und die Cyanbase in der Flüssigkeit zerstört wird.

Aethylanilin.

Entdecker: Hofmann 1850.

Formel: $C_{16}H_{11}N$.				In 100 Theilen:
16 At.	Kohlenstoff	1200	96	79,33
11 „	Wasserstoff	137,5	11	9,09
1 „	Stickstoff	175	14	11,58
1 „	Aethylanilin =	1512,5	121	100,00

Das Aethylanilin erweist sich als Anilin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl oder als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl und 1 weiteres Aeq. durch Aethyl vertreten ist.

$$C_{16}H_{11}N = C_{12}\,\overset{H_6}{C_4\,H_5}\,N = \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Bildung: Wenn trockenes Bromaethyl auf wasserfreies Anilin einwirkt, so erfolgt in der Kälte keine Veränderung, jedoch beim gelinden Erwärmen in einem Apparate, welcher das verflüchtigte Bromaethyl dem Anilin zurückführt, erfolgt lebhafte Reaction, die Flüssigkeit erhält sich einige Zeit im freiwilligen Sieden, und erstarrt beim Erkalten zu einer Menge von Krystallen. Hat man einen Ueberschuss von Anilin angewandt, so sind diese Krystalle prismatisch, und bestehen aus bromwasserstoffsaurem Anilin; herrschte dagegen das Bromaethyl vor, so sind die Krystalle grosse, flache, vierseitige Tafeln, das Salz einer neuen Basis, bromwasserstoffsaures Aethylanilin.

Darstellung: Man versetzt bromwasserstoffsaures Aethylanilin mit concentrirter Kalilauge, die Basis begibt sich in Gestalt eines braunen Oeles auf die Oberfläche, und ist mit der Pipette abzuheben; über Kalihydrat getrocknet und rectificirt erhält man das Aethylanilin farblos und durchsichtig.

Eigenschaften: Das Aethylanilin, welches die Eigenschaften der öligen Basen im Allgemeinen besitzt, unterscheidet sich von dem Anilin durch einen etwas verschiedenen Geruch, dessen Wahrnehmung jedoch einer geübten Nase bedarf, durch höheren Siedepunkt und etwas geringeres spec. Gewicht. Das Aethylanilin siedet vom Platin aus constant bei 204°, während der Siedepunkt des Anilins 182° ist; das spec. Gewicht des Aethylanilins ist bei 18° 0,954, wäh-

rend der des Anilins bei 16° 1,020 beträgt, auch zeigt das Aethylanilin gegen Chlorkalk nicht die dem Anilin eigenthümliche Reaction. Das Aethylanilin bricht das Licht stark, bräunt sich an der Luft, sowie auch dem Lichte ausgesetzt, rasch, entzündet sich durch trockene Chromsäure, wie das Anilin, und die Lösungen in Säuren färben, gleich dem Anilin, Tannenholz und Hollundermark gelb, obschon weniger intensiv.

Die Salze des Aethylanilins sind sehr löslich, besonders in Wasser, und krystallisiren nicht aus wässerigen Lösungen, dagegen wenigstens ein Theil dieser Salze aus alkoholischen Lösungen leicht anschiesst.

Schwefelsaures, sowie salpetersaures Aethylanilin, sind bis jetzt nicht in fester Form dargestellt.

Kleesaures und salzsaures Aethylanilin bilden strahlige Massen, wenn die Lösungen beinahe bis zur Trockne verdampft werden.

Bromwasserstoffsaures Aethylanilin ($C_{16}\,H_{11}\,N,\ H\,Br$) krystallisirt in prachtvollen, grossen Tafeln von untadelhafter Schönheit, ist in Wasser ausserordentlich löslich, sublimirt bei gelindem Erwärmen ähnlich dem entsprechenden Anilinsalz, in schönen Nadeln, erleidet aber, der Einwirkung einer rasch steigenden Wärme ausgesetzt, merkwürdige Umbildung, es verwandelt sich in Anilin und Brom-Aethyl zurück.

Das Aethylanilin-Platinchlorid ($C_{16}\,H_{11}\,N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$), ein in Wasser und in Alkohol ausserordentlich leicht lösliches Doppelsalz, kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden, und wird auf Zusatz von sehr concentrirtem Platinchlorid zu einer gesättigten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin als eine tief orangegelb gefärbte ölartige Flüssigkeit, welche häufig erst nach einem halben Tage krystallinisch erstarrt, abgeschieden. Aus mässig verdünnten Lösungen krystallisirt das Doppelsalz nach einigen Stunden in prächtigen, oft zolllangen Nadeln.

Goldchlorid und Quecksilberchlorid schlagen aus einer Lösung von Aethylanilin gelbe, sich rasch zersetzende ölartige Flüssigkeiten nieder.

Diaethylanilin (Diaethylophenylamin.)

Entdecker: Hofmann 1850.

Formel: $C_{20}\,H_{15}\,N$.

				In 100 Theilen:
20 At.	Kohlenstoff	1500	120	80,53
15 „	Wasserstoff	187,5	15	10,08
1 „	Stickstoff	175	14	9,41
1 „	Diäthylanilin =	1862,5	149	100,00

$$C_{20}H_{15}N = C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N$$

Ist als Aethylanilin zu betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, oder als Anilin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aethyl, oder endlich als Ammoniak, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Phenyl, die beiden anderen durch Aethyl ersetzt sind.

Bildung: Bei der Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Bromäthyl auf Aethylanilin erzeugt sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 4 — 5 Tagen das Salz einer neuen Basis, bromwasserstoffsaures Diäthylanilin. Die Reaction ist jedoch weniger energisch, und die Bildung dieses neuen Salzes wird durch Anwendung mässiger Wärme wesentlich beschleunigt.

Darstellung: Ganz auf ähnliche Weise wie das Aethylanilin.

Eigenschaften: Die Eigenschaften des Diäthylanilins sind durch den Eintritt des einen Aethyläquivalentes nur auf geringe Weise modificirt. Das Diäthylanilin siedet vollkommen constant bei 213,5°, und sein spec. Gewicht ist bei 18° 0,939, an der Luft bleibt es vollkommen klar und farblos, sein Verhalten gegen Fichtenholz und Chlorkalk ist dem des Aethylanilins vollkommen gleich.

Das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin ($C_{20}H_{15}N$, H Br) bildet schöne, vierseitige Tafeln von beträchtlicher Grösse, ist sehr leicht löslich, und schmilzt und sublimirt beim gelinden Erhitzen, ähnlich dem entsprechenden Anilin- und Aethylanilinsalze. Beim raschen Erhitzen wird es vollständig zu einer farblosen, öląhnlichen Flüssigheit, welche überdestillirt, und aus einer Mischung gleicher Aequivalente Bromäthyl und Aethylanilin besteht, zersetzt, nur eine kleine Menge des Salzes entgeht der Zersetzung, und condensirt sich an den Wänden der Retorte als ein silberglänzendes Krystallnetz.

Diäthylanilin — Platinchlorid ($C_{20}H_{15}N$, H Cl, Pt Cl_2) gleicht den entsprechenden Aethylanilinverbindungen, und scheidet sich auf Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Diäthylanilin als eine braungelbe ölartige Flüssigkeit ab, welche bald zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Beim Vermischen mässig verdünnter Lösungen setzen sich nach einiger Zeit gelbe, kreuzförmig vereinte Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel weniger in Wasser und Alkohol löslich, als das Aethylanilinsalz.

Wenn die Basen Anilin, Aethylanilin, Diäthylanilin aus dem Ammoniak durch den Austritt des ganzen Wasserstoffgehaltes, welcher theilweise durch Phenyl, theilweise durch Aethyl vertreten ist, enstanden sind, so scheint die Möglichkeit einer weiteren Einwirkung des Brom-

äthyls auf das Diäthylanilin der Theorie nach ausgeschlossen, und es ist die Wahrheit dieser Theorie von Hofmann durch directe Versuche bewiesen worden. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Diäthylanilin während eines Monats entsteht nähmlich bromwasserstoffsaures Diäthylanilin.

Triäthylphenylammoniumoxydhydrat.

Das Diäthylanilin bildet mit dem Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre bei der Temperatur des siedenden Wassers zwei Schichten, aus der unteren derselben erstarrt beim Erkalten ein Krystallbrei. Nachdem überschüssiges Diäthylanilin und Jodäthyl durch Destillation entfernt sind, bleibt in der Retorte Triäthylophenylammoniumjodid zurück, dem in der Regel etwas jodwasserstoffsaures Diäthylanilin beigemengt ist. Digestion mit Silberoxyd scheidet beide Basen, Diäthylanilin ist in Wasser unlöslich, Triäthylophenylammonimoydhydrat ist in Wasser löslich, die Lösung zeigt stark alkalische Reaction.

Mit der Schwefelsäure, Salpeter-, Salz- und Kleesäure bildet diese Base nicht sehr leicht krystallisirbare Salze, das blassgelbe, dem Ansehen nach unkrystallisirbare Doppelsalz besitzt nach Hofman die Formel: $C_{24} H_{20} N Cl, Pt Cl_2$. Bei der Einwirkung der Wärme spaltet sich das Triäthylophenylammoniumoxydhydrat in Wasser, Diäthylophenilamin und Aethylen (ölbildendes Gas).

Diäthylchloranilin.

Entdecker: Hofmann 1850.

Es bildet sich diese Basis als bromwasserstoffsaures Salz bei einer mehrtägigen Einwirkung einer Lösung von Chloranilin in Bromäthyl bei dem Siedepunkte des Wassers.

Das Diäthylchloranilin riecht auffallend nach Anisöl, und bleibt an kalten Wintertagen flüssig, während das Chloranilin leicht krystallisirt. Die Salze dieser neuen Base sind viel löslicher, als die Chloranilinsalze.

Schwefelsaures und kleesaures Diäthylchloranilin erhielt Hofmann krystallisirt.

Eine salzsaure Lösung des Diäthylchloranilins gibt, mit Platinchlorid versetzt, einen schönen, orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher, wenn er sorgfältig mit Wasser abgewaschen ist, sich für die Analyse eignet. Die Formel dieses Doppelsalzes ist nach Hofmann $C_{20} H_{14} Cl N, H Cl, Pt Cl_2$.

Aethylbromanilin.

Entdecker: Hofmann 1850.

Bromwasserstoffsaures Aethylbromanilin bildet sich rasch bei

der Einwirkung von Bromanilin und Bromäthyl, und es ist diese Base, ausser durch die Analyse von der entsprechenden Chlorbase durchaus nicht zu unterscheiden.

Aethylnitranilin.

Entdecker: Hofmann.

Bildung: Das Nitranilin löst sich leicht in Bromäthyl, schon bei gewöhnlicher Temperatur lagern sich rasch beträchtlich grosse, blassgelbe Krystalle, bromwasserstoffsaures Aethylnitranilin, ab, bei 100° erfolgt die Bildung derselben noch schneller.

Darstellung: Durch Zerlegung des bromwasserstoffsauren Aethylnitranilins mit Kali.

Eigenschaften: Das Aethylnitranilin scheidet sich als eine gelbbraune, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Flüssigkeit ab, es besitzt dieselbe gelbe Färbung wie das Nitranilin, welche es mit derselben Leichtigkeit der Haut mittheilt, und welche in den Salzen vollkommen verschwindet. Die Aethylnitranilinsalze schmecken eigenthümlich süss, wie die Nitranilinsalze, und sind eben so leicht als dieselben, vielleicht sogar noch leichter, löslich, sie besitzen geringe Krystallisationsfähigkeit, und, um sie krystallinisch zu erhalten, ist es nöthig, ihre Lösung fast bis zur Trockene zu verdampfen. Das Aethylnitranilin löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser, aus welcher Lösung es in sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst. (Das Nitranilin dagegen bildet, aus einer wässrigen Lösung krystallisirt, lange verfilzte Nadeln.) Bei dem Versetzen einer sehr conc. Lösung dieser Base in Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid entstehen blassgelbe Schuppen eines Doppelsalzes, dessen Formel nach Hofmann $C_{16}H_{10}N_2O_4$, H Cl, Pt Cl_2 ist.

Methylanilin.

Synnoym: Methylphenylamin.

Entdecker: Hofmann 1851.

Formel: $C_{14}H_9N$. In 100 Th.:

14 At.	C . . .	1050	84	78,50	C_{14}
9 „	H . . .	112,5	9	8,41	H_9
1 „	N . . .	175	14	13,09	N
1 „	Methylanilin =	1337,5	107	100,00	

$$N = C_{12}\left\}\begin{matrix} H_6 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N.$$

Diese neue Base entsteht bei der Einwirkung des Brommethyls und Jodmethyls auf das Anilin als brom- und jodwasserstoffsaures Salz, und kann aus demselben auf die gewöhnliche Weise dargestellt werden.

Das Methylanilin bildet eine durchsichtige, eigenthümlich, jedoch anders als Anilin, riechende ölartige Flüssigkeit, siedet bei 192°,

und bildet, so wie Anilin, mit Chlorkalk purpurviolette Wolken, jedoch weniger auffallend. Die Methylanilinsalze sind weniger löslich, als die Aethylanilinsalze, und werden auf Zusatz von Säuren alsbald krystallinisch abgeschieden.

Kleesaures Methylanilin krystallisirt leicht, zersetzt sich aber schnell unter Rückbildung von Anilin, und wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung von kleesaurem Methyloxyd.

Das Platindoppelsalz hat nach Hofmann folgende Formel: $C_{14} H_9 N, H Cl, Pt Cl_2$. Es bildet blassgelbe, in Wasser ausserordentlich lösliche, sich aber rasch zersetzende Krystallschuppen.

Methyläthylanilin.

Synonym: Methyläthylophenylamin.

Entdecker: Hofmann 1850.

Wahrscheinliche Formel: $C_{18} H_{13} N$

18 At.	C	1350	108	C_{18}
13 „	H	162,5	13	H_{13}
1 „	N	175	14	N
1 „	Methyläthylanilin =	1687,5	135	

$$C_{18} H_{13} N = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} N = \left. \begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \\ C_{12} H_5 \end{matrix} \right\} N$$

Diese Base ist insofern interessant, als in ihr die 3 Atome Wasserstoff des Ammoniaks durch 3 verschiedene Radicale, nämlich Methyl, Aethyl und Phenyl, vertreten sind.

Die Existenz dieser Verbindung ist von Hofmann nur durch qualitative Versuche bethätigt, eine Mischung von Aethylanilin und Jodmethyl beginnt nach zweitägiger Erhitzung im Wasserbade zu krystallisiren.

Das Methyläthylanilin gleicht der vorhergehenden Base an Geruch, reagirt aber nicht auf Chlorkalk. Die Salze desselben sind sehr leicht löslich, selbst das Platinsalz ist ausserordentlich löslich und krystallisirt nicht. Nur das bromwasserstoffsaure Salz ist von Hofmann krystallisirt erhalten worden.

Amylanilin.

Synonym: Amylophenylamin.

Entdecker Hofmann 1850.

Formel: $C_{22} H_{17} N$.

				In 100 Theilen:
22 „	Kohlenstoff	1650	132	80,98
17 „	Wasserstoff	212,5	17	10,42
1 „	Stickstoff	175	14	8,60
1 „	Amylanilin =	1037,5	163	100,00

$$C_{22} H_{17} N = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix} \right\} N = \left. \begin{matrix} H \\ C_{10} H_{11} \\ C_{12} H_5 \end{matrix} \right\} N$$

Eine Mischung von Anilin setzt, mit überschüssigem Bromamyl mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, sehr schöne Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin ab, die Mutterlauge enthält Bromamyl und Amylanilin. Bromamyl scheidet sich durch vorsichtige Destillation ab, und die neue Basis wird aus dem Rückstande durch Kali als eine ölartige Flüssigkeit ausgeschieden.

Wird Anilin mit einem sehr grossen Ueberschusse von Bromamyl im Wasserbade behandelt, so verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in bromwasserstoffsaures Amylanilin, welches in dem überschüssigen Bromamyl gelöst bleibt.

Das Amylanilin ist farblos, besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen eigenthümlichen Rosengeruch, jedoch tritt beim Erhitzen der widerliche Geruch des Fuselalkohols hervor, es siedet constant bei 258°, und bildet mit Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Kleesäure ansehnliche, ziemlich unlösliche Salze. Das Platindoppelsalz ist eine gelbe Masse von salbenartiger Consistenz, welche nur langsam, und meistens erst nach partieller Zersetzung krystallisirt.

Diamylanilin.

Synonym: Diamylophenylamin.

Entdecker Hofmann 1850.

Formel: $C_{32}H_{27}N$.

32 At.	C	2400	192	C_{32}
27 „	H	337,5	27	H_{27}
1 „	N	175	14	N
1 „	Diamylanilin =	2912,5	233	

$$N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Eine Mischung von Amylanilin und Bromamyl erstarrt nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade zu bromwasserstoffsaurem Diamylanilin, aus welchem die neue Basis auf gewöhnliche Weise abgeschieden, und sodann gereinigt wird.

Das Diamylanilin siedet zwischen 275—280°, und seine Salze sind so unlöslich in Wasser, dass man auf den ersten Blick die basische Natur dieser neuen Verbindung bezweifeln möchte, jedoch enthält die auf dem Wasser schwimmende Oelschichte, welche nach einiger Zeit eine fettglänzende Krystallmasse bildet, die neuen Salze.

Das Platinsalz, welches bei dem Vermischen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid als gelbe, ölartige Flüssigkeit gefällt wird, erstarrt schnell zu einer ziegelrothen Krystallmasse, deren Formel nach Hofmann $C_{32}H_{27}N, HCl, PtCl_2$ ist.

Amyläthylanilin.

Synonym: Aethylamylanilin, Amyläthylophenylamin.

Entdecker: Hofmann 1850.

Formel: $C_{26}H_{21}N$.

26 At.	C	. . . .	1950	156	C_{26}
21 „	H	. . . .	262,5	21	H_{21}
1 „	N	. . . .	175	14	N
1 „	Amyläthylanilin	=	2387,5	191	

$$C_{26}H_{21}N = C_{12}\left.\begin{matrix} H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Diese Base entsteht durch Einwirkung von Bromäthyl auf das Amylanilin, dessgleichen durch Einwirkung von Bromamyl auf Aethylanilin, und noch leichter, wenn Amylanilin und Jodäthyl auf einander reagiren.

Das Amyläthylanilin bildet eine farblose, bei 262° siedende, ölartige Flüssigkeit, das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz krystallisiren auf eine schöne Weise, und das Platindoppelsalz erscheint als eine pomeranzengelbe, harzartige, rasch krystallisirende Masse, deren Formel $C_{26}H_{21}N$, H Cl, Pt Cl_2 nach Hofmann ist. Mit Jodmethyl bildet es jodwasserstoffsaures Aethylamilanilin und ausserdem, wie Hofmann richtig bemerkt, *sit venia verbo!* Methyläthylamylphenylammoniumjodid. Beim Behandeln mit Silberoxyd scheiden sich unverändertes Aethylamylanilin und die Basis mit dem unaussprechlich langen, vom weiteren Studium abschreckenden Namen, Methyläthylamylphenylammonium, welche nicht weniger als 4 Alkoholradicale enthält, ab. Das Platindoppelsalz derselben hat die Formel: $C_{28}H_{24}$ N Cl, Pt Cl_2. Beim Erhitzen derselben treten Wasser und Aethylen aus, und es entsteht eine neue Nitrilbase, Methylamylphenylamin, welche Methyl, Amyl und Phenyl enthält, und ein angenehm riechendes, in Wasser fast unlösliches Oel bildet.

Benzidin.

Entdecker Zinin. Formel: $C_{12}H_6N$. In 100 Theilen:

					In 100 Theilen
12 At.	Kohlenstoff	900	72		78,12
6 „	Wasserstoff	75	6		6,51
1 „	Stickstoff	175	14		15,37
1 „	Bensidin =	1150	92		100,00

Man löst Stickstoffbenzid (Azobenzid) in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol auf, welches leicht geschieht, und läfst in die pomeranzengelb gefärbte Flüssigkeit Hydrothionsäure strömen, bis vollständige Sättigung mit derselben eingetreten ist. Es tritt nach und nach Entfärbung der Flüssigkeit ein, und beim Erkalten setzt sich eine ansehnliche Menge weisser, blätteriger Krystalle ab. Wird jedoch das Ganze abermals erwärmt, so lösen sich die Krystalle wieder, und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune, beinahe schwarze Färbung an. Aus der hierauf bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit scheidet sich unter Entfärbung derselben pulverförmiger Schwefel in grosser Menge ab. Wird die Flüssigkeit in kochend-

heissem Zustande von demselben abgegossen, und sodann dem Erkalten überlassen, so schiessen weisslichgelbe, silberartig glänzende, blätterige Krystalle an, welche aus dünnen, federartig-zusammengefügten Nadeln bestehen, und die über denselben schwimmende Flüssigkeit hat eine pomeranzenrothe Färbung.

Diese Krystalle nehmen nach und nach, selbst beim Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefäfsen, eine mehr intensiv gelbe Farbe an, und erscheinen unter der Loupe als kleine, orangerothe, nadelförmige Krystalle nebst einer kleinen Anzahl gelber matter Körnchen. Sie müssen Behufs der Reinigung von diesem gelben Körper endlich in siedendem Alkohol gelöst, und die heifse Lösung so lange mit ziemlich verdünnter Schwefelsäure versetzt werden, als noch unlösliches schwefelsaures Benzidin gefällt wird. Dasselbe ist mit Weingeist so lange gut auszuwaschen, bis der letztere ganz farblos abläuft, und hierauf in verdünntem kochenden Ammoniak zu lösen; nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit schiefst Benzidin in blendendweissen, silberglänzenden, kleinen Schuppen an, welche von der Flüssigkeit zu trennen, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen sind.

Das Benzidin ist luftbeständig, in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht jedoch in heissem löslich, und die heisse gesättigte wässerige Lösung bildet nach dem Erkalten einen festen Brei. Alkohol löst es leicht, noch leichter Aether, es ist geruchlos, und seine Lösungen zeigen einen durchdringenden, pfefferartig-beifsenden, bittern, alkalischen Geschmack. Bei 100° C. erleidet das Benzidin noch keine Veränderung, wird es aber bis zu 108° erhitzt, so schmilzt es zu einer fast ungefärbten Flüssigkeit, welche bei 112° wiederum zu einer weissen, ins Bräunliche spielenden, krystallinischen Masse erstarrt. Noch stärker erhitzt, siedet es unter brauner Färbung, wobei ein Theil unter Erzeugung brauner, harziger Producte und Absonderung von Kohle zerstört wird, ein anderer Theil aber unzersetzt, wenn schon durch die übrigen Zersetzungs-Producte gefärbt, sublimirt wird.

Benzidin löst sich in concentrirter Salpetersäure unter braunrother Färbung, und entbindet beim Erhitzen rothe Dämpfe. Fügt man zu der klaren Lösung Wasser, so werden braunrothe, in Alkohol schwer lösliche Flocken gefällt; die obenauf schwimmende Flüssigkeit wird von Ammoniak blutroth gefärbt, und gibt, im Ueberschuss mit demselben versetzt, weitere braune Fällung.

Das Benzidin bildet mit den Säuren weisse, schön krystallisirte, vollkommen beständige Salze, aus deren Lösungen sowohl durch Ammoniak, als auch durch reine und kohlensaure Alkalien das Ben-

zidin niedergeschlagen wird. Wässrige und geistige Lösungen des reinen Benzidins und der Salze desselben erleiden durch Chlor Zersetzung, die Lösung nimmt eine zuerst indigblaue, dann rothbraune Färbung an, trübt sich und später wird ein zinnoberrothes, unkrystallinisches, in Wasser fast unlösliches, dagegen in Alkohol lösliches Pulver in beträchtlicher Menge abgesondert. Wässrige Lösungen des Benzidins und seiner Salze werden durch Schwefelsäure selbst bei bedeutender Verdünnung gefällt.

Chlorwasserstoffsaures Benzidin ist ein sowohl in Wasser, als auch in Weingeist lösliches, dagegen in Aether fast unlösliches Salz, welches aus wässrigen und geistigen Lösungen in weissen, silberglänzenden, dünnen, rhombischen, luftbeständigen Blättchen anschiefst. Wird es in Berührung mit Aether der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so erfolgt unter schmutziggrüner Färbung und Verlust die Krystallgestalt-Zersetzung, welche durch etwaige freie Säure noch befördert wird. Bei 100° C. erleidet das chlorwasserstoffsaure Benzidin keine Veränderung.

Ein Doppelsalz, welches aus 1 At. salzsaurem Benzidin und 1 At. Platinchlorid besteht, erhält man bei dem Vermischen einer wässerigen oder geistigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Benzidins mit Platinchlorid. Es erscheint als ein gelber, glänzender, krystallinischer, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast unlöslicher Niederschlag.

Mit Weingeist und Aether in Berührung gebracht, zerfällt diese Verbindung schnell zu einem dunkel-violetten Pulver, dagegen kann sie mit Wasser erwärmt, ja sogar gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Eben so bildet das chlorwasserstoffsaure Benzidin mit Quecksilbersublimat ein in glänzenden, weissen Blättchen oder platten Nadeln anschiefsendes Doppelsalz.

Schwefelsaures Benzidin besteht nach Zinin aus 1 At. Säure, 1 At. Basis und 1 At. Wasser. Wie schon bemerkt, ist das schwefelsaure Benzidin ein in Wasser und Alkohol fast vollkommen unlösliches Salz, so dass die Schwefelsäure ein sehr gutes Reagens auf Benzidin abgibt, und selbst Spuren desselben in der wässerigen Lösung anzeigt. Concentrirte Lösungen des Benzidins geben mit Schwefelsäure pulverförmige, glanzlose Niederschläge, sehr verdünnte Lösungen jedoch silberglänzende, microscopische kleine Schuppen. Concentrirte Schwefelsäure löst das feste Benzidin bei gelinder Erhitzung unter gelblicher Färbung auf, und, wenn man diese Lösung mit Wasser versetzt, so erstarrt sie zu einem weissen Breie. Fügt man jedoch nur sehr wenig Wasser zu der schwefelsauren Lösung,

so wird sie beim Erwärmen klar, und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche beim Uebergiefsen mit einer grösseren Menge Wasser das gewöhnliche weisse, pulverförmige Salz bildet.

Salpetersaures Benzidin. Benzidin löst sich beim Erwärmen leicht in verdünnter Salpetersäure. Das auf diese Weise gebildete salpetersaure Benzidin krystallisirt beim Erkalten in dünnen, vierseitigen, luftbeständigen, rechtwinkligen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren in Wasser reiner und in ansehnlicherer Gestalt zu erhalten sind.

Phosphorsaures Benzidin. Mit gewöhnlicher Phosphorsäure bildet das Benzidin ein beinahe unlösliches Salz. Phosphorsäure fällt eine verdünnte, wässerige Lösung des Benzidins in kleinen, silberartig glänzenden Schuppen, eine concentrirte als ein wenig krystallinisches, weisses Pulver.

Essigsaures Benzidin. Dünne, glänzende, platte, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, welche durch Lösen der Basis in concentrirter Essigsäure erhalten werden.

Benzoësaures Benzidin bildet weisse, matte, kammartig verwachsene, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Kleesaures Benzidin. Erscheint als ein weisses, aus sehr kleinen, seidenglänzenden, zu kugel- und sternförmigen Gruppen strahlenartig-vereinigten Nadeln bestehendes, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver, welches luftbeständig ist, und auch beim Erhitzen bis zu 100° C. keine Veränderung erleidet.

Weinsaures Benzidin. Erscheint in ziemlich grossen, weissen, glänzenden, leicht in Wasser löslichen Blättchen.

Picolin.

Entdecker: Anderson 1846.

Formel: $C_{12}\,H_7\,N$.

				In 100 Theilen:
12 At.	Kohlenstoff	900,0	72	77,29
7 „	Wasserstoff	87,5	7	7,43
1 „	Stickstoff	175,0	14	15,28
1 „	Picolin	1062,5	93	100,00

$C_{12}\,H_4,\ N\,H_3$ (Wurtz).

Das Picolin ist im strengsten Sinne des Wortes dem Anilin isomer, es hat gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht, und steht zu demselben in einem ähnlichen Verhältniss wie die Benzoësäure zur spiroyligen Säure. Es ist Bestandtheil des Steinkohlentheeres und in noch grösserer Menge des sogenannten Knochenöles (S. den Artikel Petinin); bei der Destillation des Theers ist

es in dem zuerst übergehenden Theil enthalten. Neben mehreren anderen Salzbasen sind in dem flüchtigen Theeröle noch Naphthalin und einige Oele enthalten, letztere sind die Veranlassung, dass das rohe Theeröl an der Luft eine dunkle Färbung annimmt. Das Theeröl wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, und die auf diese Weise erzeugten schwefelsauren Salze von den ausgeschiedenen Oelen abgesondert. Hierauf neutralisirt man die Lösung der schwefelsauren Salze mit rohem Ammoniak, welches durch einmalige Destillation der wässerigen Flüssigkeit aus einer Gasfabrik dargestellt ist, und unterwirft das Ganze der Destillation. Das Destillat bildet eine Schicht Wasser, und unter derselben ein dickflüssiges, dunkelbraunes, scharf und unangenehm riechendes Oel. Letzteres ist ein Gemenge von Picolin, Pyrrol, Anilin, Chinolin (?) und einem dicken, schweren, keine basischen Eigenschaften zeigenden Oele. Dieses Gemenge wird, um das Picolin zu trennen, sammt dem übergegangenen Wasser nochmals vorsichtig aus einer Retorte destillirt, und die Operation unterbrochen, sobald dreiviertel der Flüssigkeit überdestillirt sind. Das erwähnte nicht basische Oel ist erst bei einer hohen Temperatur flüchtig, und bleibt demgemäss in der Retorte zurück.

Das aus Wasser und den genannten Basen bestehende Destillat übersättigt man bis zur stark sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure, und destillirt wiederum. Sobald kein riechendes Oel (Pyrrol) mehr übergeht, fügt man zu dem Rückstande in der Retorte, welcher die übrigen Basen an Schwefelsäure gebunden enthält, Kali im Ueberschusse, und destillirt hierauf so lange, bis alle organischen Basen mil dem Wasser übergegangen sind. Zu dem Destillat fügt man weiter geschmolzenes Kalihydrat, und überläfst es der Ruhe. Durch die Einwirkung des Kalis sondern sich hierauf die Basen als eine ölige, blassgelbe, noch stark Wasser haltende Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Man nimmt vermittelst einer Pipette ab, und setzt so lange Kalihydrat zu, als dasselbe noch feucht wird.

Das auf diese Weise entwässerte Gemenge, welches ein trocknes Oel darstellt, wird destillirt; man erhält zuerst Picolin als farbloses Oel, und fährt so lange mit der Destillation fort, bis eine Chlorkalklösung in dem Destillat blaue Färbung hervorbringt, ein Beweis, dass neben dem Picolin nun auch Anilin übergeht. Die ersten Destillate, welche Picolin in beinahe reinem Zustande enthalten, versetzt man wieder mit Kalihydrat, und destillirt abermals, die bei 133° übergehende Flüssigkeit ist reines Picolin.

Das Picolin ist eine vollkommen farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, dünne Flüssigkeit, welche einen starken, durchdringenden, einigermaafsen gewürzhaften, bei grosser Verdünnung ranzigen,

lange an Händen und Kleidungsstücken haftenden Geruch, einen scharfen, brennenden, bei grosser Verdünnung noch stark bitteren Geschmack, und bei 10° C. ein Eigengewicht von 0,9555 besitzt (Unterschied von Anilin, Anilin bei 16° C. 1,020 nach Hofmann). Das Picolin zeigt bei —17,8° noch flüssige Beschaffenheit, siedet bei 133° C., verdampft jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch (Anilin siedet nach Hofmann bei 182° C.). Picolin kann in einer Flasche, welche nur eine geringe Quantität davon enthält, aufbewahrt, und die Flasche auch öfters geöffnet werden, ohne dass dabei, wie bei dem Anilin, welches sich unter gleichen Umständen rasch bräunt, eine sichtliche Färbung eintritt. Das Picolin ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, und bildet mit demselben eine farblose Lösung, wird aber durch Zusatz von Kali oder alkalischen Salzen, da es von den Lösungen dieser Körper nicht aufgenommen wird, sogleich wieder ausgeschieden; es wird ferner von Weingeist, Aether, Holzgeist, fetten und flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit gelöst. Das Picolin reagirt nicht auf Chlorkalk, Fichtenholz oder Hollundermark; ein pyrrolhaltiges Picolin färbt Chlorkalklösung hellbraun, aber nicht violett. Salpetersäurehydrat von 1,5 spec. Gewicht nimmt das Picolin auf, ohne dass jedoch, wie dieses bei dem Anilin geschieht, indigblaue Färbung eintritt; auch beim Erhitzen findet nur eine unbedeutende Entwickelung von Untersalpetersäure Statt, was gleichfalls von der stürmischen Einwirkung des Anilins auf Salpetersäure verschieden ist. Selbst nach längerer Behandlung mit Salpetersäure bilden sich noch Krystalle von salpetersaurem Picolin in rhombischen Tafeln; auf Zusatz von Kalilauge wird unverändertes Picolin ausgeschieden, und in der rothen Lösung findet sich keine Pikrinsalpetersäure vor. Auch bei der Einwirkung von concentrirter und siedender Chromsäurelösung auf Picolin entsteht keine Farbänderung, und erst nach längerer Zeit scheidet sich ein gelbes Pulver in geringer Menge ab.

Chlorgas wird von wasserfreiem Picolin rasch absorbirt, und es scheiden sich anfangs farblose Krystalle (salzsaures Picolin?) ab. Sehr bald aber nimmt die Flüssigkeit dunkelbraune Farbe und harzartige Beschaffenheit an. Versetzt man diese harzige Masse mit Wasser, und leitet noch weiter einen Chlorstrom durch dieselbe, so geht bei nachheriger Destillation aus einer Retorte nebst Wasser zuerst ein krystallinischer, später noch ein anderer Körper über, und es bleibt viel Kohle als Rückstand in der Retorte.

Wenn man Picolin mit überschüssigem Bromwasser schüttelt, so bildet sich sogleich ein röthlicher Niederschlag, welcher nach längerem Stehen, etwa über Nacht, sich zu einem durchsichtigen, röth-

lichen Oel vereinigt. Dieser Körper zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, ist unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Anilin gibt bekanntlich, auf dieselbe Weise behandelt, festes, in seidenartigen Nadeln krystallisirendes Bromaniloid.

Picolin ist eine starke, alkalische Basis, es bläut geröthetes Lackmuspapier; Coagulation des Eiweisses, wie dieses das Anilin thut, bewirkt es nicht.

Beim Annähern eines mit Chlorwasserstoff befeuchteten Glasstäbchens stofsen die Lösungen des Picolins reichliche weisse Nebel aus. Weder salpetersaures Silberoxyd, noch Chlorbaryum, Chlorstrontium und schwefelsaure Bittererde werden durch Picolin gefällt, dagegen bewirkt Gallustinctur einen ansehnlichen, käsigen, blassgelben, in heissem Wasser löslichen, beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Niederschlag. Quecksilber- Platin- Zinn- und Antimonchlorid gehen mit dem Picolin Verbindungen zu Doppelsalzen ein.

Chlorgold verhält sich charakteristisch gegen Picolinlösung, es lagern sich feine, citronengelbe, in kochendem Wasser lösliche, beim Erkalten sich wieder ausscheidende Nadeln eines Doppelsalzes ab.

Auf Zusatz von Kupferchlorid zu Picolinlösungen wird ein Theil des Kupferoxyds gefällt, und die blassblaue Flüssigkeit gibt beim Verdampfen säulenförmige Krystalle, wahrscheinlich ein Doppelsalz. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erhält man durch Abdampfen ein anderes Salz in rhombischen Krystallen.

Das Picolin geht eine Reihe von Verbindungen ein, welche denen des Anilins meistens analog sind, aber weniger leicht krystallisiren, und nicht so regelmässige Krystalle bilden, als die Anilinsalze. Meistens sind jedoch auch die Picolinsalze krystallisirbar, sie sind alle sehr leicht in Wasser löslich, auch von Alkohol, selbst von kaltem, werden sie gröfstentheils mit Leichtigkeit aufgenommen, einige derselben zerfliefsen an der Luft. Im Allgemeinen sind sie jedoch luftbeständiger, als die entsprechenden Anilinverbindungen, doch nehmen sie bisweilen eine braune, niemals aber die rosenrothe Färbung der Anilin-Verbindungen an. Man erhält die Picolinsalze am besten durch Abdampfen ihrer wässerigen Lösungen bei 100° C. Durch Zusatz von Säure zu der ätherischen Lösung der Basis können sie nicht erhalten werden, da in dem letzten Falle schon die Gegenwart einer sehr kleinen Menge von Wasser genügend ist, sie in Gestalt einer halbflüssigen Masse niederzuschlagen. Picolin bildet auch eine Anzahl saurer Salze, nicht so Anilin.

Salzsaures Picolin wird durch directe Verbindung dargestellt, und beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade erhalten. Die

dickflüssige Masse bildet säulenförmige, bei starker Hitze sublimirbare, an den Wänden des Gefäfses sich in durchsichtiger Gestalt absetzende, an der Luft zerfliefsliche Krystalle.

Salzsaures Picolin und Chlorplatin (C_{12} H_7 N, H Cl, Pt Cl_2. Eine concentrirte, angesäuerte Lösung von Chlorplatin wird mit salzsaurer Picolinlösung versetzt, und das erhaltene krystallinische Doppelsalz, welches leicht einen Ueberschuss von Picolin enthält, nochmals in einer angesäuerten, verdünnten Chlorplatinlösung gelöst. Es bildet feine, orangegelbe, oft $1/_2$ Zoll lange, in 4 Th. heissen Wassers und auch in Alkohol lösliche Nadeln. Es ist dieses Doppelsalz überhaupt leichter in Wasser und Alkohol löslich, als das Anilinsalz und die Platinsalze vieler anderen organischen Basen.

Salzsaures Picolin und Chlorquecksilber (C_{12} H_7 N, H Cl, 2 Hg Cl). Dieses Doppelsalz wird aus einer concentrirten Lösung von Quecksilbersublimat durch Picolin als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt, auch aus einer verdünnten Sublimatlösung wird es durch Picolin gleichfalls nach einiger Zeit in strahlenförmigen, seidenglänzenden Nadeln gefällt. Es sind dieselben in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich, auch von verdünnter Salzsäure werden sie leicht unter Bildung eines eigenthümlichen, nicht weiter untersuchten Körpers aufgenommen. Beim Kochen dieses Doppelsalzes mit Wasser entwickelt sich Picolin und ein weisses Pulver wird ausgeschieden.

Schwefelsaures Picolin. Man übersättigt Picolin mit verdünnter Schwefelsäure, und verdampft die erhaltene farblose Lösung auf dem Wasserbade, wobei sich Picolin in reichlicher Menge entwickelt. Die Flüssigkeit verdickt sich und wird ölartig; beim Erkalten gesteht sie zu einer zähen Masse von durchsichtigen, scheinbar tafelförmigen und farblosen Krystallen dieses Salzes. Das schwefelsaure Picolin ist an der Luft zu einem farblosen, nach und nach bräunliche Färbung annehmenden Oele rasch zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol, und aus einer heissen gesättigten Lösung in letzterem leicht sich beim Erkalten in nicht krystallinischer Gestalt ausscheidend; von Aether wird es nicht aufgenommen.

Salpetersaures Picolin ist durch unmittelbare Verbindung leicht darstellbar; wird eine Lösung von Picolin in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme verdampft, so schiefst es in Gestalt einer krystallinischen Masse an. Es sublimirt bei höherer Temperatur in federförmigen Krystallen.

Kleesaures Picolin. Bildet sich in kurzen, strahlenförmigen Säulen beim Verdunsten einer mit Picolin übersättigten Lösung von Kleesäure über Kalk. Die Krystalle verbreiten an der Luft Picolin-

Geruch, sind in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, bei 100° unter reichlicher Verbreitung von Picolindämpfen schmelzbar, und bei dem Erkalten der dicken Flüssigkeit bleiben feine nadelförmige Krystalle (vielleicht saures kleesaures Picolin?) zurück.

Bei der trocknen Destillation der Samen der gewöhnlichen Bohne (*Phaseolus vulgaris*) in gusseisernen Retorten erhielt Stenhouse neben anderen Producten Aceton, Holzgeist, Essigsäure, empyreumatische Oele, Theer, sehr viel Ammoniak und mehrere organische Basen, unter denen sich jedoch, wie aus der Reaction gegen Chlorkalk hervorgeht, kein Anilin befindet. Dagegen steht eine dieser Basen, deren muthmaafsliche Formel $C_{10} H_6 N$ ist, in ihrer chemischen Zusammensetzung dem Nicotin, in ihren Eigenschaften dem Picolin nahe. Die Samen oder vielmehr die ausgeprefsten Oelkuchen von *Linum usitatissimum* liefern nach Stenhouse grössere Mengen von Ammoniak und eine geringere Ausbeute organischer Basen, was der höheren Temperatur, welche für die Destillation der Oelkuchen erforderlich ist, und bei welcher ein grosser Theil der Basen gar nicht gebildet oder sogleich nach der Bildung wieder zerstört wird, zuzuschreiben sein dürfte. Mehl von Weizen (*Triticum hybernum*) liefert gleichfalls eine sehr geringe Menge dieser Basen, Holz kaum Spuren von Ammoniak und organischen Basen, Torf aus den Torfmooren bei Glasgow hingegen eine beträchtliche Menge der analogen Reihe dieser organischen Basen. Anilin, Chinolin und Picolin wurde jedoch von Stenhouse unter den, aus dem Torf erhaltenen Basen nicht nachgewiesen. Beim Kochen der Bohnen mit Aetznatronlauge, beim Kochen von Fleisch (geschnittener Ochsenleber) mit derselben Lauge, beim Digeriren von Bohnen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Stenhouse gleichfalls organische Basen, deren Identität mit den durch trockene Destillation erhaltenen Basen jedoch näher zu beweisen steht. In Erwägung aller dieser Thatsachen glaubt Stenhouse die Vermuthung aussprechen zu können, dass in allen Fällen, wo sich Ammoniak in grösserer Menge aus zusammengesetzten animalischen oder vegetabilischen Substanzen erzeugt, gleichzeitig grössere oder kleinere Mengen dieser flüchtigen organischen Basen auftreten. Namentlich hegt er darüber keinen Zweifel, dass die Ammoniakentwickelung bei der Verwesung stets mit gleichzeitiger Entwickelung organischer Basen verbunden ist.

Petinin.

Entdecker: Anderson.

Das Petinin ist in dem bei der Bereitung des Beinschwarz im Grossen gewonnenen Oele, dem sogenannten Knochenöl,

welches von dem wahren *Ol. Cornu Cervi* nicht verschieden zu sein scheint, in geringer Menge, und zwar in dem flüchtigsten Antheil des Oeles, gemengt mit Ammoniak, enthalten. Von dem Ammoniak befreit man es durch fractionirte Destillation.

Formel des Petinins: $C_8 H_{10} N$.

				In 100 Theilen:
8 At.	Kohlenstoff	600	48	66,77
10 „	Wasserstoff	125	10	13,88
1 „	Stickstoff	175	14	19,44
1 „	Petinin	900	72	100,00

Neuerdings hält Anderson die Formel $C_8 H_{11} N$ für wahrscheinlicher.

Das Petinin erscheint als eine farblose, durchsichtige, bei 79° siedende Flüssigkeit, ist stark lichtbrechend, dünnflüssig, wie Aether, von einem scharfen, stechenden, ammoniakalischen, im verdünnten Zustande dem der sauren Aepfel ähnlichen Geruch und einem stechend-brennenden Geschmack. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist, Aether und verdünnter, aber nicht in conc. Kalilauge, ist eine starke Base, welche rothes Lackmuspapier bläut, mit Chlorwasserstoff starken Dampf erzeugt, und sich mit concentrirten Säuren unter energischer Wärmeentwickelung verbindet. Es fällt Eisenoxyd aus seinen Salzen, dessgleichen Kupferoxydsalze, löst jedoch das Kupferoxyd, wie das Ammoniak, zu einer blauen Flüssigkeit auf. Mit Goldchlorid erzeugt es einen unkrystallinischen, gelben Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit nicht gelöst wird.

Die Petininsalze krystallisiren leicht, sind in Wasser löslich, und, wenn sie durch flüchtige Säuren gebildet werden, unzersetzt sublimirbar.

Salpetersaures Petinin sublimirt in feinen, wolligen Krystallen, salzsaures Petinin in feinen, nadelförmigen Krystallen.

Das Platindoppelsalz ($C_8 H_{10} N, H Cl, Pt Cl_2$) bildet einen blassgelben Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen ist. Beim Erkalten einer gesättigten Lösung scheidet es sich in goldgelben, dem Bleijodid ähnlichen Schuppen aus.

Auch mit dem Quecksilberchlorid bildet das Petinin ein weisses Doppelsalz; das salzsaure Petininquecksilberchlorid scheidet sich, aus Weingeist umkrystallisirt, in schön silberglänzenden Blättchen ab.

Chlorkalklösung greift das Petinin unter Entwickelung eines stechenden Geruches alsbald an, doch entsteht keine Farbänderung.

Toluidin.

Formel: $C_{14}\ H_9\ N$. In 100 Theilen:

14 At.	Kohlenstoff	1050,0	84	78,50
9 „	Wasserstoff	112,5	9	8,42
1 „	Stickstoff	175,0	14	13,08
1 „	Toluidin =	1337,5	107	100,00

$C_{14}\ H_6$, $N\ H_3$ (Wurtz).

Das Toluidin entsteht auf dieselbe Weise durch Einwirkung von Hydrothionsäure auf Nitrotolid, auch Nitrotoluid genannt, wie das Anilin aus dem Nitrobenzid. Das Nitrotolid bildet sich nach Deville durch Einwirkung der conc. Salpetersäure auf Toluol und ist ein dem Nitrobenzid durchaus analoger, in flüssiger Gestalt auftretender Körper. Nach Chautard soll Toluidin bei der Behandlung von Terpenthinöl mit Salpetersäure gebildet werden, und in der sich dabei gleichzeitig erzeugenden, safrangelben, harzartigen Masse enthalten sein. Eine Lösung von Nitrotolid in mit Ammoniak gesättigtem Weingeist wird so lange der wiederholten Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt, als noch Fällung von Schwefel, welcher in prächtigen Krystallen anschiesst, Statt findet. Die nur sehr langsam Statt findende, bequeme, aber Zeit in Anspruch nehmende Zersetzung kann durch Einwirkung von Wärme, wenn man in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt, einigermaassen beschleunigt werden. Hierdurch wird allerdings die Absonderung des Schwefels befördert, allein es entweicht aus leicht einzusehenden Gründen eine grosse Menge unzerlegten Schwefelwasserstoffes. Der Rückstand in der Retorte und das Destillat sind zu vereinigen. Wenn hierauf die Zersetzung durch fünf- bis sechsmaliges Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas grösstentheils vollendet ist, denn eine vollständige Zersetzung erfolgt nur mit äusserster Schwierigkeit, so versetzt man mit Wasser und Salzsäure, destillirt den Weingeist ab, und unterwirft den Rückstand mit Kalihydrat der Destillation. Wasserdämpfe, Ammoniakgas und ein schwach gefärbtes, in der Vorlage zu Boden sinkendes, später krystallinisch erstarrendes Oel gehen über. Letzteres ist Toluidin.

Ein anderer nicht unbeträchtlicher Antheil desselben ist jedoch in der mit den Oeltropfen übergegangenen, schwach weingeistigen Flüssigkeit gelöst enthalten. Um denselben nicht zu verlieren, übersättigt man das ganze Destillat mit Kleesäure, verdampft in dem Wasserbade zur Trockene, und kocht den aus kleesaurem Ammoniak und kleesaurem Toluidin bestehenden Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, welcher das Ammoniaksalz ungelöst zurücklässt. Aus der heiss filtrirten, geistigen Lösung schiessen nach dem Erkalten schöne, weisse Nadeln von kleesaurem Toluidin an. Dieselben

zersetzt man nach oberflächlichem Abwaschen und Lösen in heissem Wasser durch concentrirter Kalilauge. Das Toluidin sondert sich anfangs in Gestalt farbloser Oeltropfen, welche später, indem sie auf die Oberfläche der Flüssigkeit steigen, zu einer strahligen, homogenen Krystallmasse gestehen, aus. Um es vollständig zu reinigen, wird es auf einem Filter mit Wasser so lange sorgfältig ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, hierauf zwischen Fliesspapier bis zur Entfernung alles Wassers sorgfältig ausgepresst, und endlich nochmals überdestillirt. Anfänglich schmelzen die Krystalle, dann destillirt eine prachtvolle, das Licht stark brechende, in der Vorlage zu einer durchsichtigen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit über (Muspratt und Hofmann).

Das Toluidin schiesst aus einer heissen, gesättigten Lösung in wasserhaltigem Alkohol in grossen, breiten, die ganze Flüssigkeit anfüllenden Blättern an. Bei 40° schmilzt es zu einer schönen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, und siedet bei 198° (Anilin siedet bei 182°), es verdampft jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre, wie dieses durch ein mit Chlorwasserstoff oder auch Salpetersäure befeuchtetes Glasstäbchen, welches man über die Toluidinkrystalle hält, nachgewiesen werden kann; auf Papier erzeugt es einen sehr bald verschwindenden Fettfleck.

Das spec. Gewicht des Toluidins ist grösser, als das des Wassers, und es löst sich in letzterem nur in kleiner Menge, durch Erwärmen wird die Löslichkeit in Wasser etwas vermehrt, und nach einiger Zeit jedoch wird es aus der wässerigen Lösung in feinen, prächtig irisirenden Blättchen ausgeschieden. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, ätherischen und fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff ist es leicht ähnlich, riecht, dem Anilin ähnlich, weinartig gewürzhaft, so dass beide Basen durch den Geruch ganz und gar nicht zu unterscheiden sind, und schmeckt brennend. Das Toluidin reagirt nur schwach alkalisch, es bräunt das Curcumapapier gar nicht, und bläut geröthetes Lackmuspapier nur schwach, Dahlienpapier grünt es jedoch. Fichtenholz und Hollundermark werden durch saure Lösungen des Toluidins intensiv gelb, Chlorkalklösung nicht violett, sondern schwach röthlich gefärbt. Bei dem Kochen des Toluidins mit conc. Salpetersäure erfolgt unter heftiger Entwickelung von Untersalpetersäure Lösung, wird die conc. Lösung mit Wasser vermischt, so sondern sich schwefelgelbe, mit braunrother Farbe in Alkalien lösliche, durch Säuren wieder ausscheidbare Flocken aus, welche manche Analogien mit Pikrinsäure zeigen. Mit rauchender Salpetersäure färbt sich das Toluidin tiefroth. Bei dem Versetzen des Toluidins mit krystalli-

sirter Chromsäure erfolgt nach einigen Angaben, aber nicht nach Muspratt und Hofmann, Entzündung, gelöste Chromsäure fällt Toluidinlösungen röthlichbraun, wahrscheinlich chromsaures Toluidin. Wird Toluidin mit Brom übergossen, so entsteht Erwärmung, und es entweicht eine ansehnliche Menge Bromwasserstoffsäure. Beim Erhitzen des erhaltenen Productes in einer Probierröhre sublimiren im oberen Theile derselben weisse, glänzende, bromhaltige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, welche keine basischen Eigenschaften mehr zeigen, und deren Bestandtheile wahrscheinlich $N H_2$, $C_{14} H_4$, Br_3 sind, es entspricht dieser Körper dem Tribromanilin. Wenn Toluidendämpfe über schmelzendes Kalium geleitet werden, so erzeugt sich unter starker Feuerentwickelung Cyankalium.

Aus einer Eisenchloridlösung fällt das Toluidin beim Erwärmen Eisenoxydhydrat. Schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid fällen das Toluidin grünlich und krystallinisch, letzteres etwas lichter; Platin- und Palladiumchlorid prachtvoll pomeranzengelb und krystallinisch, salpetersaures Silberoxyd weiss und krystallinisch, letztere Fällung, offenbar ein Doppelsalz, schwärzt sich ausserordentlich leicht.

Sämmtliche Toluidinsalze sind, eben so wie die Anilinsalze, durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, und gleichen, was Constitution anbelangt, durchweg den Anilin- und Ammoniaksalzen. Geistige Lösungen des Toluidins geben, mit Auflösungen der meisten Säuren versetzt, krystallinische Massen, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol grösstentheils ansehnliche Krystalle geben. Die Toluidinsalze sind geruchlos, und einige Metalldoppelsalze ausgenommen, farblos, nehmen jedoch, wie die Anilinsalze, besonders, wenn sie angefeuchtet sind, schnell rosenrothe Färbung an. Aetzende und kohlensaure Alkalien, eben so wie Ammoniak, fällen aus ihnen Toluidin als krystallinisches Gerinsel.

Salzsaures Toluidin. Eine sehr conc. Lösung des Toluidins in Salzsäure gibt beim Verdampfen und späterem Erkalten schuppige, in reinem Zustand weisse, sich in Berührung mit der Luft schnell gelb färbende, in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle. Die Lösung derselben zeigt saure Reaction, und in einem Glasröhrchen sublimirt das Salz beim gelinden Erhitzen wie Salmiak.

Chlorplatin fällt aus einer Lösung des Toluidins in Chlorwasserstoff einen aus orangegelben Blättern bestehenden Brei, ein Doppelsalz, welches aus chlorwasserstoffsaurem Toluidin und Chlorplatin besteht. Nach dem Abwaschen mit einer Mischung von Alkohol und Aether ist es im Wasserbade zu trocknen.

Schwefelsaures Toluidin. Wenn zu einer Lösung von Toluidin in Aether Schwefelsäure getröpfelt wird, so wird das eben genannte Salz in blendend weissen, nachher auf einem Filter zu sammelnden und mit Aether abzuwaschenden Krystallen niedergeschlagen. Es wird von Wasser und Aether leicht, von Alkohol schwer gelöst.

Saures kleesaures Toluidin. Toluidin, in Alkohol gelöst, wird zur Darstellung dieses Salzes mit Kleesäure gefällt. Bildet feine, seidenglänzende, in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in Aether fast unlösliche Nadeln. Siedender Alkohol und siedendes Wasser nehmen das Salz leichter auf. Die Lösung besitzt einen salzigen, später unangenehm brennenden Geschmack, und zeigt sehr stark saure Reaction.

Salpetersaures, so wie phosphorsaures Toluidin sind gleichfalls krystallinisch (Muspratt und Hofmann). Das Toluidin steht zu dem Anilin in gleichem Verhältniss, wie das Tolin zum Benzin, die Differenz beträgt $C_2 H_2$ und auch der Unterschied der Siedpunkte ist beinahe ein gleicher.

Pyridin.

Entdecker: Anderson 1851.

Formel: $C_{10} H_5 N$. In 100 Theilen:

10 At.	Kohlenstoff	750	60	75,95
5 „	Wasserstoff	62,5	5	6,33
1 „	Stickstoff	175	14	17,72
1 „	Pyridin =	987,5	79	100,00

Ist Bestandtheil des sogenannten Knochenöles, siehe Petinin u. s. w., also ein Glied der Picolinreihe.

Das Pyridin riecht dem Picolin ähnlich, jedoch stärker und stechender, ist vollkommen durchsichtig und farblos, färbt sich in Lösung an der Luft nicht, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, so wie leicht in flüchtigen und nicht flüchtigen Oelen. Seine Salze sind sehr leicht löslich, das Platindoppelsalz krystallisirt in allmählich abgeplatteten Prismen, löst sich in siedendem Wasser ziemlich leicht, und seine Formel ist nach Anderson: $C_{10} H_6 N Cl_3 Pt$.

Lutidin.

Gleichfalls von Anderson 1851 entdeckt.

Tritt mit Pyridin und anderen Basen als Bastandtheil des Knochenöles auf.

Formel: $C_{14} H_9 N$, also genau die Zusammensetzung des Toluidins. S. Seite 113.

Das Lutidin riecht weniger stechend und mehr gewürzhaft, als Picolin, und besitzt mehr den Charakter eines Oeles. Es bildet Salze von grosser Löslichkeit, und ist durch die merkwürdige Eigenschaft

ausgezeichnet, sich in gelinder Wärme sogleich aus seiner wässerigen Lösung abzuscheiden, und die Oberfläche der Flüssigkeit als eine ölige Schicht zu überziehen.

Das Platindoppelsalz des Lutidins bildet bisweilen scharf begränzte, bisweilen auch unregelmässige, durcheinander gewachsene, quadratische Tafeln, welche sehr leicht in kaltem, und noch leichter in siedendem Wasser löslich sind. Es besitzt die Formel $C_{14} H_9 N$, $H Cl$, $Pt Cl_2$.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Lutidin entsteht ein dicker, weisser Niederschlag von Lutidin-Quecksilberchlorid. Es ist dieses Doppelsalz in siedendem Wasser unter partieller Zersetzung löslich, noch löslicher in Alkohol, und besitzt die Formel $C_{14} H_9 N Cl_2 Hg_2$.

Chinolin.

Synonyme: Leukol, Leukolin, Chinolein.

Geschichtliches: Durch Runge wurde in dem Steinkohlentheer eine flüssige, von Hofmann später genauer untersuchte Salzbase entdeckt. Runge nannte diese Basis Leukol (d. i. Weissöl aus *λευκος* und *oleum*), weil sie durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk nicht blau gefärbt wird, weil ihre Salze dem Fichtenholz keine Färbung mittheilen, und weil die Base überhaupt keine farbigen Reactionen enzeigt. Gerhardt und später Bromeis erhielten durch Erhitzen des Chinins, Cinchonins und Strychnins mit Kalihydrat gleichfalls eine basische Verbindung, welche der erst genannte Chemiker mit dem Namen Chinolein belegte. Hofmann zeigte die Identität des Chinoleins und Leukols.

Formel: $C_{19} H_8 N$. In 100 Theilen:

19 At. Kohlenstoff	1425	114	83,82	
8 „ Wasserstoff	100	8	5,88	
1 „ Stickstoff	175	14	10,30	
1 „ Chinolin =	1700	136	100,00	(Hofmann).

Formel nach Bromeis $C_{19} H_9 N$.

Formel nach Wurtz $C_{18} H_4$, $N H_3$.

Frühere Formel nach Gerhardt $C_{19} H_{10} N$. Nach neuesten Untersuchungen hält Gerhardt die Formel $C_{18} H_7 N$ für die wahrscheinlichste. Das Chinolin enthält demgemäss keinen Sauerstoff, und ist also nicht nur durch seine chemische Zusammensetzung, sondern, wie wir später sehen werden, auch durch seine Eigenschaften auf das Genaueste und untrennbar mit den übrigen flüchtigen Alkaloiden verbunden.

Darstellung: Ueber die Gewinnung des Chinolins aus dem Steinkohlentheer s. Seite 55 u. f. Um das Chinolin aus dem Chinin, Cincho-

nin oder Strychnin zu gewinnen, verfährt man folgendermaassen: Man erhitzt in einer tubulirten Retorte eine Unze einer der genannten Salzbasen (nach Gerhardt am besten Cinchonin) mit 3 Unzen Kalihydrat und 2 Drachmen Wasser. Nachdem der grösste Theil des Wassers abdestillirt ist, erfolgt Bräunung der Alkaloide, und es entbindet sich eine bedeutende Quantität Wasserstoffgas. Zu gleicher Zeit schäumt die Masse stark, und nimmt an einzelnen Stellen eine intensiv purpurrothe, nach und nach zunehmende Färbung an. Nachdem diese Färbung begonnen, geht gemeinschaftlich mit den Wasserdämpfen das Chinolin als eine ölartige Flüssigkeit über, welche man durch wiederholte Destillation rein erhält. Der Rückstand in der Retorte enthält kohlensaures Kali, und der in Freiheit gesetzte Wasserstoff kann leicht nachgewiesen werden. Es möchte jedoch derselbe weniger von den zersetzten Alkaloiden herrühren, und man ist, da fortwährend Wasser überdestillirt, füglicher zu der Annahme berechtigt, dass die Alkaloide demnächst auf Kosten ihres eigenen Wasserstoffgehaltes Wasser verlieren und dass später der Sauerstoff des in dem Kalihydrat enthaltenen Wassers an einen Theil des Kohlenstoffes der Alkaloide tritt, indem gleichzeitig der Wasserstoff desselben Wassers frei wird (Gerhardt).

Das Chinolin bildet ein farbloses, eigenthümlich, nicht angenehm nach Bittermandelöl riechendes und ausserordentlich scharf und bitter, noch brennender als Anilin schmeckendes Oel, dessen spec. Gewicht von Hofmann bei 10° = 1,081, von Bromeis bei 15° = 1,064, angegeben wird. (Es ist also schwerer als Anilin). Es zeigt eine sehr stark lichtzerstreuende und lichtbrechende Kraft, sein Brechungscoefficient ist 1,645, also dem des Schwefelkohlenstoffes vollkommen gleich, es leitet nicht die Electricität, und brennt mit leuchtender, russiger Flamme. Bei —20° zeigt es noch flüssige Beschaffenheit, und siedet erst bei 239°, ist also um 57° weniger flüchtig als Anilin, obschon es sich sehr schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt. An der Luft tritt Verharzung des Chinolins ein. Von Wasser wird das Chinolin nur in geringer Menge aufgenommen, und die Lösung zeigt stark alkalische Reaction, bei 0° nimmt das Chinolin nach Bromeis genau 3 At. Wasser auf, die Lösung trübt sich, unter Ausscheidung von Wasser, schon bei 15°, und bis zu 100° erhitzt, entweicht das Wasser vollständig. Wenn das Erwärmen, sobald als das Chinolin wiederum vollkommen klar geworden ist, unterbrochen wird, so enthält es genau 1 At. Wasser.

Das Chinolin ist in Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton, Aldehyd, fetten und ätherischen Oelen in allen Ver-

hältnissen löslich. Sein Verhalten gegen Schwefel, Arsen, Phosphor, Campher, Colophonium, Copal und Cautschuk ist dem des Anilins vollkommen gleich, dagegen bewirkt es keine Coagulation des Eiweisses. Auf den thierischen Organismus scheint es eine heftige Wirkung auszuüben, seine wässerige Lösung tödtet Blutegel. Ein Kaninchen, welchem 0,5 Gramm desselben mit Wasser in den Schlund gespritzt war, verfiel in anhaltende Krämpfe, später erfolgte vollkommene Prostration der Kräfte, welche mehrere Stunden anhielt, ohne dass jedoch eine Erweiterung der Pupille sichtbar war. Am folgenden Tage war das Thier wieder hergestellt. Die bezeichnendsten Reactionen für das Chinolin sind der gelbe Niederschlag, welchen es in vollkommen reinem Zustande nach Gerhard mit Chromsäure bildet, so wie der lichtblaue Niederschlag, welchen es nach Hofmann auf Zusatz von Kupfervitriol gibt. Letzterer verändert sich in der siedenden Lösung nicht. Nach anderen Angaben wird jedoch das Chinolin durch Kupfervitriol nicht gefällt. Nach Hofmann wird eine wässerige Lösung der Chromsäure durch unreines Chinolin verharzt, währenddem trockne Chromsäure sich mit wasserfreiem, nicht gereinigtem Chinolin entzündet. Wenn das Chinolin für sich destillirt wird, so bleibt nach der Angabe von Hofmann stets ein kleiner, gelber Rückstand in der Retorte, nur mit einem Zusatz von Wasser lässt sich nach Gerhardt das Chinolin unzersetzt überdestilliren. Von Salpetersäure, selbst rauchender, wird das Chinolin nach Hofmann nur sehr langsam angegriffen; auch wenn die abdestillirte Säure fünfmal zurückgegossen wird, scheidet zugesetztes Kali stets den grössten Theil des Chinolins im unveränderten Zustande ab. Durch sehr lange Einwirkung beider Körper bei einem sehr grossen Ueberschuss von Salpetersäure erzeugt sich zuletzt eine braune, im warmen Zustande in lange Fäden ziehbare, nach dem Erkalten harzähnliche, spröde Masse. Sie hat zwar einen bitteren Geschmack, und ist mit Leichtigkeit in Kali löslich, verhält sich jedoch nicht als Pikrinsalpetersäure.

Durch Einwirkung des übermangansauren Kalis bilden sich aus dem Chinolin, wie aus dem Anilin, Kleesäure und Ammoniak. Chlor wirkt mit der gröfsten Heftigkeit und unter sehr starker Erhitzung auf das Chinolin, und es entsteht hierbei, unter lebhafter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, eine schwarze, harzähnliche Masse. Wenn Chinolin mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf die beim Anilin angegebene Weise behandelt wird, so bildet sich auf der Flüssigkeit schnell ein carminrothes oder orangerothes Oel, was beim Erkalten zu einer zähen, in Wasser durchaus unlöslichen Masse erstarrt. In erwärmtem Alkohol löst sich jedoch

dieselbe leicht, und wird beim Erkalten wiederum in amorpher Gestalt abgesondert. Mit Salpetersäure behandelt, gibt sie nach Hofmann keine Pikrinsalpetersäure. Brom wirkt nach Hofmann auf ähnliche Weise auf das Chinolin, wie das Chlor; es wird gleichfalls durch die Einwirkung desselben eine in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether wenig lösliche, aus der Lösung amorph wieder niederfallende Masse gebildet. Jod löst sich nach Hofmann zwar in Chinolin, allein es werden hiebei keine Krystalle ausgeschieden. Auf Zusatz von Brom- und Jodtinctur wird die milchige Lösung des Chinolins braunroth gefällt.

Kalium wird von Chinolin unter Entwickelung von Wasserstoffgas und ohne Färbung aufgelöst. Bei dem Schmelzen von Kalium in einer Atmosphäre von Chinolin erzeugt sich Cyankalium, bei dem Leiten von Chinolindämpfen über eine Schicht verkohlten Weinsteins, durch welche das Kalium vertreten werden soll, erzeugt sich nach Hofmann gleichfalls eine geringe Menge von Cyankalium, allein der grösste Theil des Chinolins destillirt unzersetzt über. Das Chinolin ist unter Wärmeentwickelung rasch in den meisten Säuren löslich, und bildet mit denselben nach Gerhardt sehr bestimmte und leicht krystallisirende Salze, welche von einem starken bitteren Geschmack und nach Hofmann ohne Geruch sind; nach der Angabe von Bromeis sollen sie den Geruch des Chinolins verbreiten, eben so wird die von Gerhardt angegebene grosse Krystallisationsfähigkeit der Chinolinsalze von Hofmann bestritten. Fixe Alkalien, eben so Ammoniak, zersetzen dieselben unter Ausscheidung von Chinolin; auf Zusatz von Anilin zu einem Chinolinsalze tritt der Geruch des letzteren sogleich hervor, ein Beweis, dass das Anilin Zersetzung bewirkt, und demgemäss eine mächtigere Basis ist, als das Chinolin.

Salpetersaures Eisenoxyd, esssigsaures Bleioxyd fällen das Chinolin nicht, dagegen wird es durch Silbersalpeter, Quecksilbersublimat, Platin-, Gold-, Antimonchlorid, Palladium- und Zinnchlorür theilweise weiss, theilweise gelblich gefällt.

Galläpfeltinctur fällt Chinolin gelbbraun, wie dieses bei den meisten organischen Basen geschieht. Bezeichnend für das Chinolin überhaupt ist seine Unzersetzbarkeit durch höhere Temperatur, worüber man sich jedoch keineswegs wundern darf, wenn man den ausserordentlich hohen Grad von Hitze in Erwägung zieht, bei welchem sich das Chinolin in den Destillations-Apparaten der Glasfabriken bildet.

Chlorwasserstoffsaures Chinolin. Bei dem Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Stöpsels bildet das Chinolin schwache, weisse

Nebel; und wenn über Chinolin trockenes salzsaures Gas geleitet wird, so erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Verschluckung des letzteren. Bei künstlicher Abkühlung erfolgt binnen kurzer Zeit Erstarrung der Masse zu einem weissen, krystallinischen Salz, welches jedoch noch mehr Salzsäure zu verschlucken fähig ist, und dabei flüssig wird; diese saure Verbindung schiefst nach Bromeis in der Kälte in strahlenförmigen, an feuchter Luft zerfliefslichen Krystallen an. Unter dem Recipienten der Luftpumpe trocknet nach Hofmann eine Mischung von Salzsäure und Chinolin zu einem dicken Syrup ein, und wenn trockenes salzsaures Gas über der Oberfläche einer Lösung des Chinolins in Aether hinwegstreicht, so fällt die salzsaure Verbindung in tropfbarer Gestalt als eine schwere, zähe Flüssigkeit nieder, die nach Verlauf von längerer Zeit eine krystallinische Masse bildet; Gerhardt will dieses Salz in feinen Nadeln erhalten haben.

Chlorwasserstoffsaures Chinolin und Chlorquecksilber. Wenn man zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Chinolin oder auch zu einer alkoholischen Lösung des Chinolins gelösten Quecksilbersublimat fügt, so erzeugt sich ein schöner, weisser, beim Erwärmen sich sehr leicht in der Flüssigkeit wieder lösender Niederschlag. Beim Erkalten krystallisirt derselbe in ansehnlichen Schuppen von Perlmutterglanz aus. Dieses Doppelsalz ist schon bei niedriger Temperatur zersetzbar, wobei es eine zuerst rothe, später schwarze Färbung annimmt. Es ist übrigens der entsprechenden Anilinverbindung vollkommen gleich, von der es nur dadurch unterschieden ist, dass es durch siedendes Wasser keine Zersetzung erleidet.

Chlorwasserstoffsaures Chinolin und Chlorplatin. Wenn eine wässerige Lösung des erst genannten Salzes mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid versetzt wird, so bildet sich augenblicklich ein dichter, goldgelber, wenig in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser löslicher Niederschlag. Bei wiederholtem Umkrystallisiren schiefst diese Verbindung in schönen, büschelförmig-gruppirten, säulenförmigen, wenig in Alkohol und Aether, auch in Salzsäure etwas löslichen Krystallen an. Aus der wässerigen, sowie auch aus der salzsauren Lösung bildet sie warzenförmige Krystalle.

Schwefelsaures Chinolin. Krystallisirt nach Gerhardt in ansehnlichen, weissen, strahligen, in Wasser, so wie in Weingeist leicht löslichen Krystallen. Hofmann konnte das Salz, als er wasserfreies Chinolin, sowie auch eine wäfsrige oder geistige Lösung desselben, mit Schwefelsäure mischte, nicht zum Krystallisiren bringen, er erhielt es unter einer Glocke mit Schwefelsäure nur in der Form eines zähen, dicken Syrups; unter Aether nimmt es nach Verlauf von mehreren Tagen in einer verkorkten Flasche gleichfalls krystallinische

Beschaffenheit an. Durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol werden die Krystalle ein wenig ansehnlicher.

Salpetersaures Chinolin krystallisirt nach Hofmann am leichtesten von allen Salzen des Chinolins. Wenn eine Mischung von Chinolin und verdünnter Salpetersäure unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet wird, so bilden sich aus der bernsteingelben Lösung bei eingetretener starker Concentration concentrisch-zusammengehäufte, nadelförmige, in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht lösliche, an der Luft schnell blutroth werdende Krystalle. Sie müssen zwischen Fliespapier so lange gepresst werden, bis sie weiss und trocken geworden sind; durch Umkrystallisiren in Alkohol erhält man sie in ansehnlichen Krystallen. In Aether ist das salpetersaure Chinolin unlöslich; vorsichtig erhitzt schmilzt es zu einer hellen Flüssigkeit, welche bei weiterer Steigerung der Temperatur ein farbloses, beim Erkalten sich zu krystallinischen Sternen verdichtendes Gas bildet.

Kleesaures Chinolin. Hofmann will dieses Salz nur als eine schmierige, verworren strahlig-krystallinische Masse erhalten haben, welche sich nach ihm plötzlich bei dem Verdampfen der Lösung über einen gewissen Grad hinaus erzeugt, vermuthlich war aber das von Hofmann angewandte Chinolin ein unreines Präparat. Nach Runge besitzt das kleesaure Chinolin eine so ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, dass dieselbe als ein charakteristisches Kennzeichen des Chinolins überhaupt gelten kann; es ist dieses Salz sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. (Kleesaures Anilin ist in Aether nicht löslich).

Pikrinsalpetersaures Chinolin ist dem entsprechenden Anilinsalz vollkommen ähnlich.

Naphthalidin.

Synonym: Naphthalidam.

Entdecker: Zinin.

Der Name Naphthalidan ist aus Naphthalid und Ammoniak oder Amid zusammengesetzt.

Formel: C_{20} H_9 N. In 100 Theilen:

20 At.	Kohlenstoff	1500,0	120	83,98
9 „	Wasserstoff	112,5	9	6,29
1 „	Stickstoff	175,0	14	9,73
1 „	Naphthalidin =	1787,5	143	100,00

Das Naphthalidin erzeugt sich durch Einwirkung der Hydrothionsäure auf Nitronaphthalid (Nitronaphthalase). Das Nitronaphthalid, ein in Wasser wenig, dagegen in Alkohol und Aether ziemlich leicht

löslicher, indifferenter, in feinen, gelben Nadeln krystallisirender Körper bildet sich bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin.

Zur Darstellung des Naphthalidins kocht man einen Theil Nitronaphthalid mit 10 Th. starken Alkohols, und fügt soviel Aetzammoniak hinzu, als zur vollkommenen Lösung nöthig ist; hierauf sättigt man die Flüssigkeit mit Hydrothionsäure. Die Lösung ist schmutzig dunkelgelb und grünlich, und läfst, etwa nach Verlauf eines Tages, Schwefel in krystallinischer Gestalt ablagern. Sobald als die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hat, läfst man sie langsam verdampfen, und, wenn keine Abscheidung von Schwefel mehr Statt findet, unterwirft man sie so lange der Destillation, bis sich in der Retorte zwei Schichten gebildet haben. Die untere ist unreines Naphthalidin, und muss durch Destillation gereinigt werden. Die obere Schicht enthält eine Lösung des Naphthalidins in schwachem Alkohol.

Auch kann man folgendes Verfahren einschlagen. Die mit Hydrothionsäure gesättigte Lösung, welche hydrothionsaures Naphthalidin und überschüssiges Schwefel-Ammonium, beide in Alkohol gelöst, enthält, wird mit Schwefelsäure versetzt. Es entbindet sich hiebei hydrothionsaures Gas; schwefelsaures Ammoniak bleibt in der Lösung, Schwefel und schwefelsaures Naphthalidin, ein schwerlösliches Salz, werden ausgeschieden. Wird der breiartige Niederschlag mit siedendem Alkohol behandelt, so löst sich das letztere Salz auf, und muss durch 2 bis 3maliges Umkrystallisiren, am besten in Alkohol, gereinigt werden. Die wäfsrige gesättigte Lösung dieses schwefelsauren Naphthalidins wird mit Ammoniak zersetzt, wobei sich nach einigen Minuten Krystalle von Naphthalidin ausscheiden, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen.

Das Naphthalidin bildet weisse, seidenglänzende, feine, flach zusammengedrückte Nadeln; es schmilzt bei 50°, siedet ungefähr bei 300°, und ist ohne Zersetzung als eine helle, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit überdestillirbar. Tropfen dieser Flüssigkeit sind erst nach Verlauf von längerer Zeit in der Ruhe erstarrbar, werden sie aber berührt oder bis auf 0° abgekühlt, so bilden sie augenblicklich eine weisse, krystallinische Masse. Das Naphthalidin riecht eigenthümlich, stark und unangenehm, schmeckt stark, bitter, beissend, einigermafsen pfefferähnlich, von Wasser wird es nicht, dagegen leicht von Alkohol und Aether aufgelöst; aus einer Lösung in Alkohol ist es durch Wasser in Nadeln fällbar, und die Lösungen desselben zeigen auf geröthetes Lackmuspapier keine alkalische Reaction. Das Naphthalidin nimmt an der Luft, wahrscheinlich durch Anziehung von Sauer-

stoff, violette Färbung an, noch schneller erfolgt diese Farbänderung bei dem geschmolzenen, noch nicht fest gewordenen Naphthalidin in Berührung mit der Luft. Aus diesen Gründen muss das Naphthalidin gleich nach der Destillation bis auf 0° abgekühlt, damit es möglichst rasch erstarrt, und sogleich in hermetisch verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Auf einem Platinblech erhitzt, ist es mit gelber, viel Rufs absetzender Flamme und unter Zurücklassung eines starken Rückstandes von Kohle verbrennlich. Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht auf das Naphthalidin ein, wenn man aber Chlorgas über geschmolzenes Naphthalidin leitet, so erzeugt sich Salzsäure, welche mit einem Theile des Naphthalidins als salzsaures Salz an dem oberen Theile des Gefäfses aufsublimirt, und zu gleicher Zeit wird ein Theil des Naphtalidins in einen gelblichen, braunen, harten Körper umgewandelt. Das Naphthalidin ist eine mächtige Salzbasis, und bildet fast mit allen Säuren weisse, krystallinische Salze; seine Verbindungen mit Wasserstoffsäuren enthalten kein Wasser, dagegen diejenigen Salze, welche es mit Sauerstoffsäuren erzeugt, gleich den entsprechenden Ammoniaksalzen ein Atom Wasser enthalten, welches ohne Zerstörung nicht ausscheidbar ist.

Aus allen Naphthalidinsalzen wird die Basis durch Ammoniak ausgeschieden; mit Chlorplatin und Queoksilbersublimat erzeugt das Naphthalidin schwer lösliche Doppelsalze.

Schwefelsaures Naphthalidin (1 Atom Säure, 1 At. Basis, 1 At. Wasser nach Zinin). Wenn eine Lösung des Naphthalidins in mässig erwärmter, concentrirter Schwefelsäure mit Wasser versetzt wird, so wird dieses Salz sogleich in weissen, schuppigen Krystallen ausgeschieden, desgleichen erhält man es beim Lösen des Naphthalidins in kochender, verdünnter Schwefelsäure, und auch aus dieser Lösung schiefst es in silberglänzenden Schuppen an.

Das schwefelsaure Naphthalidin zeigt Geruch und Geschmack seiner Salzbasis in einem noch stärkeren Grade, als diese selbst, es reagirt sauer, und wird von kaltem Wasser und kaltem Alkohol nur schwierig gelöst. Kochender Alkohol löst dasselbe zwar langsam, jedoch in beträchtlicher Menge, und eine concentrirte Lösung erstarrt, nachdem sie erkaltet ist. Das trockene Salz erleidet an der Luft zwar keine Veränderung, dagegen färbt es sich im feuchten oder im gelösten Zustande an der Luft roth, desgleichen wird die Haut durch das gelöste Salz zuerst roth, hierauf braun gefärbt. Bei der Siedhitze des Wassers zerfällt das schwefelsaure Naphthalidin zu einem leichten, mehlartigen, matt aussehenden Pulver; beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt es, und wird unter Entbindung von

schwefliger Säure zerstört. Ein Theil der Basis sublimirt hierbei unverändert, und in der Retorte findet sich eine leichte, poröse, glänzende Kohle als Rückstand.

Das Verhalten des Naphthalidins gegen gewöhnliche und Pyro-Phosphorsäure ist verschieden. Wenn gewöhnliche Phosphorsäure zu einer verdünnten, weingeistigen Lösung des Naphthalidins zersetzt wird, so erstarrt die Masse zu feinen, nadelförmigen Krystallen von phosphorsaurem Naphthalidin. Das eben genannte Salz färbt sich in der Luft schneller roth, als das schwefelsaure, ist mit Leichtigkeit in Wasser und in Alkohol löslich, und schiefst beim Erkalten der wässerigen Lösung in weissen, silberglänzenden Schuppen an.

Eine weingeistige Lösung von Pyrophosphorsäure bewirkt in einer weingeistigen Lösung des Naphthalidins einen weissen, pulverförmigen, in Wasser, wie in Alkohol sehr schwer löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Naphthalidin. Das Naphthalidin wird beim Kochen in verdünnter, reiner, namentlich von Untersalpetersäure freier Salpetersäure zu einer klaren oder schwach röthlichen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich beim Erkalten das obengenannte Salz in glänzenden, kleinen Schuppen ausscheidet. Concentrirte, besonders Untersalpetersäure haltende Salpetersäure gestaltet dieses Salz, nachdem zuerst dunkelviolette Färbung eingetreten ist, zu einem braunen, in Wasser fast unlöslichen, dagegen in Alkohol mit rother Farbe löslichen Pulver um. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt dasselbe im unveränderten Zustande als dunkelrothes Pulver zurück. Bisweilen entstehen auch purpurrothe, dem Murexid ähnliche, dem braunen Pulver beigemengt bleibende Krystalle. Sämmtliche Naphthalidinsalze nehmen auf Zusatz von Salpetersäure dunkelviolettrothe Färbung an, und werden zuletzt in das erwähnte braune Pulver umgestaltet.

Das einfach oder neutrale kleesaure Naphthalidin bildet schmale, dünne, silberglänzende, sternförmig-vereinigte Blättchen und enthält 2 At. Wasser. Das saure oder doppelt kleesaure Naphthalidin schiesst in weissen, matten, zu Häufchen gruppirten Warzen an, welche sich in Alkohol und Wasser lösen. Sowohl das neutrale, als auch das saure kleesaure Naphthalidin geben bei der trockenen Destillation unter Schmelzen, Abgabe von Krystallwasser, Entwickelung von kohlenasurem Gas und Kohlenoxydgas einenneuen Körper, welcher neben unzersetztem Naphthalidin in die Vorlage übergeht. Kochendes Wasser entzieht Naphthalidin, und es bleibt dieser neue, von Lesbos Naphthalidam-Carbamid genannte Körper zurück. Die Formel desselben ist C_{21} H_8 N O, er bildet eine leichte, weisse, seidenartige, aus

Lichte sich schnell röthende, ohne Zersetzung nicht flüchtige, in Wasser unlösliche, sehr schwer in kochendem Alkohol lösliche Masse.

Eine verdünnte Lösung von Naphthalidin in absolutem Alkohol mit Schwefelkohlenstoff versetzt, gibt Schwefelnaphthalidin-Carbamid in weissen, sehr glänzenden Nadeln. ($C_{20} H_9 N + C S_2 = C_{21} H_8 N S + S H$).

Chlorwasserstoffsaures Naphthalidin (1 At. Säure, 1 At. Basis nach Zinin). Beim Vermischen einer conc. Lösung des Naphthalidins in Alkohol mit einem Ueberschusse von conc. Salzsäure entsteht eine feste Masse, welche durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Aetzkalk von Feuchtigkeit und anhängender Salzsäure befreit werden muss. Das auf diese Weise dargestellte Salz ist durch Sublimation in einem gewöhnlichen Becherglase, am zweckmässigsten in einem Oelbade bei 200°, zu reinigen. Es wird hiebei nur eine sehr geringe Quantität des Salzes zersetzt. Das sublimirte Salz bildet eine leichte, wollige, aus feinen Nadeln bestehende Masse, aus einer wässerigen Lösung schiesst es in feinen, asbestartigen glänzenden Nadeln, aus einer weingeistigen in kleinen, glänzenden Schuppen an. Das salzsaure Naphthalidin wird ziemlich leicht von Wasser, leichter noch von Alkohol und Aether gelöst, und ist im sublimirten, trockenen Zustande luftbeständig. Feucht oder in Lösung röthet es sich an der Luft noch schneller, als das schwefelsaure Salz. Wenn Chlorgas in eine wässerige Lösung des Salzes geleitet wird, so nimmt dieselbe violette Färbung an, und es wird ein braunes, harzähnliches Pulver abgesondert. Aus der stark sauren Flüssigkeit krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen goldgelbe, lange, durchsichtige Nadeln. Bildung von Salmiak hierbei ist von Zinin nicht wahrgenommen worden.

Chlorquecksilber-Naphthalidin. Weingeistige Lösungen des Naphthalidins oder der Naphthalidinsalze fällen aus einer Lösung des Sublimats in Alkohol dieses Doppelsalz als einen gelblichen, käseartigen, in heissem Alkohol vollkommen löslichen, beim Erkalten sich zum grössten Theil in krystallinischer Gestalt wieder ausscheidenden Niederschlag.

Chlorplatin-Naphthalidin. Es besteht dieses Doppelsalz aus gleichen Aequivalenten chlorwasserstoffsaurem Naphthalidin und Platinchlorid, und wird beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol mit Chlorplatin erhalten. Nachdem anfänglich eine grünliche Färbung entstanden ist, bildet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer, bräunlich-grüngelber, in Wasser schwer, noch schwerer in Alkohol und Aether löslicher Niederschlag. Aus einer heissen Lösung schiesst das unveränderte Doppelsalz an.

Seminaphthalidin.

Synonym: Seminaphthalidam.

Entdecker: Zinin.

Name aus *semi* (*semis*) halb und Naphthalidin zusammengesetzt d. h. in Beziehung auf den Gehalt an Kohlenstoff, das halbe Aequivalent des Naphthalidins.

Formel: $C_{10} H_5 N$.

				In 100 Theilen:
10 At.	Kohlenstoff	750,0	60	75,95
5 „	Wasserstoff	62,5	5	6,33
1 „	Stickstoff	175,0	14	17,72
1 „	Seminaphthalidin =	987,5	79	100,00

Das Seminaphthalidin wird durch Einwirkung von Hydrothionsäure auf Nitronaphthalid (Nitronaphthales) gebildet. Man löst letzteres zu diesem Zwecke in mit Ammonikgas gesättigtem Alkohol, und leitet in die schön dunkel-carminroth gefärbte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, wodurch dieselbe bei vollkommen eintretender Sättigung nach und nach grünlich-braungelb gefärbt wird. Sodann kocht man die Flüssigkeit in einer Retorte so lange, als noch Absonderung von Schwefel Statt findet, hierauf wird nochmals mit Wasser gut aufgekocht, und siedend heiss filtrirt, nach dem Erkalten schiessen lange, dünne, kupferrothe, glänzende Nadeln an. Die rückständige, in der Hitze zähe, dunkelbraune, fast schwarze, harzartige Masse kocht man so lange wiederholt mit warmem Wasser aus, bis die erkalteten, filtrirten Lösungen keine Krystalle mehr ablagern lassen. Sämmtliche Krystalle werden zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen, und hierauf durch Lösen in kochendem Wasser, Filtriren der Lösung und Umkrystallisiren in einem wohl verschlossenen Gefässe gereinigt.

Das Seminaphthalidin bildet gelbe, etwas ins Kupferrothe spielende, fast metallisch glänzende, in Wasser schwierig, aber leicht in Alkohol und Aether unter bräunlich-rothgelber Färbung lösliche Krystalle. Trocken erleidet es an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bis zu 100° erhitzt Veränderung, bei 160° schmilzt es zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, und siedet bei einer Temperatur von über 260°, wobei es jedoch nur theilweise im unveränderten Zustande aufsublimirt, und nadelförmige Krystalle darstellt. Beim Erhitzen auf einem Platinblech an der Luft verbrennt es mit gelber, viel Russ absetzender Flamme und stösst einen nicht unangenehmen, dem Naphthalin ähnlichen Geruch aus. Lösungen des Seminaphthalidins, besonders alkoholische, trüben sich rasch an der Luft unter brauner Färbung, und lassen beim Abdampfen ein braunes Pulver

zurück. Mit verdünnter, so wie mit concentrirter Salpetersäure, geht das Seminaphthalidin keine Verbindung ein, letztere gestaltet es jedoch zu einem violettbraunen Pulver um. Beim Leiten von Chlorgas in eine Lösung von salzsaurem Seminaphthalidin erzeugt sich gleichfalls ein rothbraunes, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol dagegen mit dunkel-carminrother Farbe lösliches, bei dem Erkalten der heissen Lösung im unveränderten Zustande sich wieder ansscheidendes Pulver. Chlorsaures Kali schlägt aus der salzsauren Lösung ein ähnlich gefärbtes, nur etwas helleres Pulver nieder.

Eine Lösung des Seminaphthalidins in Alkohol wird durch alle wässerigen Säuren entfärbt; eine concentrirte Lösung desselben erstarrt mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure zu einem weissen, krystallinischen Brei, welcher microscopische weisse Nadeln und Blättchen bildet. Durch Ammoniak wird aus den Seminaphthalidinsalzen das Alkaloid unverändert in röthlichen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden.

Salzsaures Seminaphthalidin. Zu einer kalten, concentrirten Lösung des Seminaphthalidins in Alkohol fügt man tropfenweise und unter Abkühlung der Flüssigkeit, damit keine Erhitzung eintrete, ziemlich concentrirte Salzsäure. Die Mischung erstarrt zu einem weissen, consistenten Brei von silberartig-glänzenden Blättchen, dieselben müssen auf einem Filter mit Alkohol abgewaschen, zwischen Fliefspapier sorgfältig ausgepresst, und zuerst im luftleeren Raume über Kalk und Schwefelsäure, hierauf im zerriebenen Zustande in einem Strom trockner Luft bei 100° C. getrocknet werden.

Das salzsaure Seminaphthalidin bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Alkohol schwer lösliches, im feuchten Zustande sich leicht veränderndes Pulver, dessen Lösungen sich an der Luft bräunen. Trocknes salzsaures Seminaphthalidin ist ziemlich haltbar, es ist nicht sublimirbar, und wird beim Erhitzen zersetzt.

Es bildet sowohl mit Chlorplatin, als auch mit Chlorquecksilber, Doppelsalze. Das Platindoppelsalz ist gelblich braun und schwer löslich und das Quecksilberdoppelsalz leicht löslich und in weissen, silberglänzenden, ziemlich grossen Blättchen krystallisirend.

Schwefelsaures Seminaphthalidin. Wenn das Alkaloid im trocknen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so erfolgt unter dunkel-violettrother Färbung Auflösung, und die Flüssigkeit bleibt Monate unverändert, erstarrt jedoch auf Zusatz von Wasser alsbald zu einer röthlichweissen, krystallinischen Masse. Wässerige, aber nicht allzusehr verdünnte Schwefelsäure, welche, jedoch nicht bis zur vollständigen Neutralisation zu einer kalten,

concentrirten Lösung des Seminaphthalidins in Alkohol gesetzt wird, erzeugt einen weissen, mit kaltem Weingeist auszuwaschenden Niederschlag. Derselbe muss gut zwischen Fliefspapier ausgeprefst, zuvörderst unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, und sodann in einem trocknen Luftstrom bei 100° C. getrocknet werden, indem das Salz bei stärkerer Erhitzung unter rother Färbung Zersetzung erleidet. Das trockne schwefelsaure Seminaphthalidin bildet ein mattes,weisses, luftbeständiges, in Wasser und Alkohol unter partieller Zersetzung nur schwierig lösliches Pulver; aus der siedenden Lösung lagern sich beim Erkalten bräunlich gefärbte Blättchen ab. Das schwefelsaure Naphthalidin enthält, gleich den Sauerstoffsalzen aller Alkaloide, ein Aeq. Wasser.

Phosphorsaures Seminaphthalidin. Wird wie das schwefelsaure Salz dargestellt, ist luftbeständiger als dasselbe, und bildet kleine, weisse, glänzende, krystallinische, in Wasser und Alkohol nur schwierig lösliche Schuppen. Aus den Lösungen krystallisirt das Salz in fast unverändertem Zustande.

Das kleesaure Seminaphthalidin ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether sehr schwierig lösliches Salz, welches aus der heissen, concentrirten Lösung in weissen, glänzenden Blättchen anschiefst.

Weinsaures Seminaphthalidin wird eben so wie das schwefelsaure Salz dargestellt, und bildet feine, weisse, um verschiedene Punkte strahlenförmig gruppirte, in Wasser und Alkohol ziemlich, in Aether aber schwer lösliche Nadeln. Das gelöste Salz zersetzt sich leicht. das trockne ist ziemlich beständig.

Mit der Blausäure geht das Seminaphthalidin keine Verbindung ein, wenigstens löst es sich in wässeriger Blausäure nicht leichter, als in reinem Wasser, und krystallisirt auch aus einer weingeistigen, mit concentrirter Blausäure versetzten Lösung unverändert, Wässrige Schwefelblausäure löst es, besonders beim Erhitzen, in beträchtlicher Menge, und das schwefelblausaure Salz schiefst aus der heissen Lösung in weissen, glänzenden Blättchen an.

In dem empyreumatischen Oele, welches man bei der trocknen Destillation der Knochen und anderer animalischer Körper, namentlich der Haare, des Muskelfleisches, des Käses, des Leimes u. s. w. erhält, will Otto Unverdorben vier organische Salzbasen, das Odorin, Animin, Olanin und Ammolin aufgefunden haben. Das auf die eben erwähnte Weise dargestellte brenzliche Oel führt bekanntlich im ungereinigten Zustande den Namen Hirschhornöl, im gerei-

nigten Zustande wird es Dippels ätherisches Thieröl genannt, und bildet als letzteres eine dünnflüssige, flüchtige Flüssigkeit. Die Unverdorbensche Vorschrift zur Darstellung der erwähnten vier Alkaloide ist folgende.

Odorin.

Name entlehnt von *odor*, Geruch, Zusammensetzung unbekannt. Das Dippelsche Oel wird mit Salpetersäure neutralisirt, es erzeugen sich hierbei zwei Schichten, die untere enthält salpetersaures Ammoniak, die obere ölartige die 4 Salzbasen. Das Oel wird abgenommen, und der Destillation unterworfen, so lange als das Destillat noch klar und ohne alle Trübung in Wasser löslich ist, enthält dasselbe nichts, als ganz reines Odorin. Sobald als Trübung des mit Wasser versetzten Destillates eintritt, ist es nöthig, die Vorlage zu wechseln, indem alsdann ein Gemenge von Odorin und Animin übergeht; wenn aber nur noch $^1/_{20}$ in der Retorte rückständig ist, wobei zu gleicher Zeit der Siedepunkt der Flüssigkeit ausserordentlich gestiegen ist, so sind noch Olanin und Animin in diesem Rückstande enthalten.

Das zweite, aus Odorin und Animin bestehende Destillat muss mit einer geringen Quantität Wasser geschüttelt werden, wobei, unter Zurückbleibung des Animins, nur das Odorin gelöst wird. Die wässerigen Lösungen des Odorins werden mit Schwefelsäure neutralisirt, durch Verdampfen in die Enge gebracht, und der Rückstand mit einer geeigneten Salzbasis destillirt. wobei das Odorin übergeht. Der Rückstand in der Retorte muss zur Entfernung des Animins mit der 20fachen Gewichtsmenge Wasser geschüttelt werden, wobei das Animin gelöst wird, das Olanin aber ungelöst zurückbleibt.

Das Odorin ist eine farblose, etwas schwerer als Wasser bewegliche Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, unangenehmem animalischem Geruch und brennendem Geschmack. Bei einer Temperatur von —25° erstarrt es noch nicht, bei 100° ist es verdampfbar, und stöſst, mit Chlorwasserstoff oder Essigsäure in Berührung gebracht, weisse Nebel aus, es reagirt alkalisch, bläut namentlich geröthetes Lackmuspapier, grünt Heidelbeerenpapier, und ist in Wasser in jedem Verhältniss, sowie auch in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löslich. Das Odorin geht mit Säuren Verbindungen zu nach einigen Angaben unkrystallinischen, nach andern Angaben jedoch krystallinischen, geruchlosen Salzen ein, der charakteristische Geruch des Odorins tritt aber nach Hinzufügung eines Alkalis wieder hervor. Diejenigen Salze, welche das Odorin mit flüchtigen Säuren bildet, verflüchtigen sich ohne Zersetzung, dagegen liefern die Salze, welche es mit feuerbeständigen Säuren erzeugt, beim Erhitzen unter

Verlust von Odorin saure Verbindungen. Mit dem Chlorgold, Chlorplatin, und schwefelsauren Kupferoxyd bildet das Odorin basische Doppelsalze. Quecksilberchlorid erzeugt mit denselben ein neutrales, luftbeständiges Doppelsalz, auch eine basische derartige Doppelverbindung ist von Unverdorben beschrieben worden. Das Odorin ist im Stande, Harze zu lösen, und wird durch Chlor zersetzt. Aehnlich verhält sich nach Unverdorben gegen dasselbe das Jod.

Das Odorin, hier der Vollständigkeit halber beschrieben, ist nach Anderson ein Gemenge von Picolin und entweder mehreren andern Basen, oder wenigstens einer andern Basis.

Animin.

Der Name von *animal*, Thier, wegen des Vorkommens dieses muthmaafslichen Alkaloids im Thieröl. Zusammensetzung unbekannt.

Die Gewinnung dieser Basis geht aus dem, bei der Darstellung des Odorins Gesagten dem Wesentlichen nach zur Genüge hervor.

Das Animin gleicht dem Odorin im Allgemeinen in seinen Eigenschaften, riecht, sowie dieses, durchdringend, ist jedoch weniger flüchtig, als Odorin, löst sich in 30 Th. kalten Wassers, beim Erwärmen der Lösung erfolgt Trübung unter Ausscheidung von Animin. (Aehnliches Verhalten wie bei Coniin).

Das Animin färbt geröthetes Lackmuspapier violett, ist mit Alkohol, Aether und Oelen in allen Verhältnissen mischbar, seine Salze sind denen des Odorins ähnlich, und erleiden durch diejenigen Körper, welche die Odorinverbindungen zersetzen, ähnliche Veränderungen als diese. Mit Schwefelsäure bildet das Animin unter heftiger Wärmeentwickelung eine ölartige, unkrystallisirbare Verbindung.

Olanin.

Name: Von *oleum*, Oel und *animal*, Thier, gleichfalls wegen des Vorkommens desselben im Thieröl.

Zusammensetzung unbekannt.

Die Darstellung dieses gleichfalls noch hypothetischen Alkaloids geht aus dem, bei dem Odorin Gesagten zur Genüge hervor.

Das Olanin bildet eine dickliche, ölige, farblose Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, weniger flüchtig als Animin, von äusserst schwacher, alkalischer Reaction und einem nicht unangenehmen, dem des Animins ähnlichen, aber nicht so starken Geruch. In Wasser ist das Olanin sehr wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt es nach und nach eine braune Farbe an, und wird in sogenanntes Fuscin, einen moderartigen, alkalischen Stoff von höchst

zweifelhafter Beschaffenheit umgewandelt. Die bis jetzt untersuchten Salze des Olanins sind nicht krystallisirbar, und werden durch dieselben Körper, wie die Odorinsalze, zersetzt.

Odorin, Animin und Olanin bilden mit schwefelsauren Metalloxyden Doppelsalze, auch mit Quecksilberchlorid ist das Olanin zu einem harzähnlichen, in Wasser wenig löslichen Doppelsalz verbindbar. Desgleichen bildet es mit Chlorgold, Chlorplatin und Chloreisen Doppelverbindungen.

Ammolin.

Name: aus Ammoniak und *oleum* zusammengesetzt, wegen der ölartigen Beschaffenheit und der dem Ammoniak ähnlichen Flüchtigkeit (?) dieser muthmaafslichen Salzbase.

Darstellung: Rohes Thieröl wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die wässerige saure Flüssigkeit mit $^1/_{40}$ Salpetersäure versetzt und abgedampft. Der Rückstand wird hierauf mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kali oder Soda nicht vollkommen gesättigt, und der Destillation unterworfen, wobei Odorin und Animin verflüchtigt werden. Das in der Retorte zurückbleibende Gemenge besteht aus schwefelsaurem Ammolin und schwefelsaurem Ammoniak, und wird durch kohlensaures Kali oder Soda unter Anwendung von Wärme zersetzt, wobei sich braunes Oel, und unreines, Ammoniak- und Brandölhaltendes Ammolin absondern.

Das durch Kochen mit Wasser und Rectification gereinigte Ammolin bildet eine ölartige, farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, stark alkalische Reaction und einen sehr hohen Siedepunkt besitzt. Durch Ammolin wird das Ammoniak aus seinen Verbindungen ausgeschieden, und mit Säuren bildet ersteres unkrystallinische Salze.

Salzsaures und essigsaures Ammolin sind ohne Zersetzung flüchtig. Das salpetersaure Salz wird beim Erhitzen zersetzt. Mit Metallsalzen bildet das Ammolin ähnliche Doppelsalze, wie das Odorin. Das Ammolin ist in 40 Th. heissen und 200 Th. kalten Wassers löslich, Alkohol und Aether nehmen es in allen Verhältnissen auf, durch Chlor erleidet es unter Bildung von Salmiak, Animin und Fuscin (?) Zersetzung.

Pyrrol (Pyrrhol).

Synonym: Rothöl.

Entdecker: Runge.

Name von *πυῤῥος* (hochroth) und *oleum*, wegen der charakteristischen Reaction gegen Salpetersäure und einen mit Salzsäure

befeuchteten Fichtenholzspan und der ölartigen Consistenz der wässerigen Lösung. Es ist allerdings, wie auch schon Reichenbach mit Recht gerügt hat, sprachwidrig, derartige Bezeichnungen aus zwei verschiedenen Sprachen, wie sie aus dem Griechischen und Lateinischen hier, zusammen zu setzen.

Formel nach Hofmann: C_{18} H_5 N_2.

				In 100 Theilen:
18 At.	Kohlenstoff	1350	108	76,60
5 „	Wasserstoff	62,5	5	3,54
2 „	Stickstoff	350	28	19,86
1 „	Pyrrol =	1762,5	141	100,00

Vorkommen: Im Steinkohlenöl, namentlich demjenigen, welches bei der Rectification unmittelbar nach dem Naphthalin übergeht, ferner ist es ein wesentlicher Bestandtheil des empyreumatischen kohlensauren Ammoniaks, des sogenannten Knochenspiritus, welcher bei der trocknen Destillation animalischer Körper enthalten wird; desgleichen ist es nach einigen Angaben im Tabaksöl enthalten.

Darstellung: Wenn die wässerige Flüssigkeit, welche man durch Schütteln von Steinkohlenöl mit Kalk und Wasser erhält, nach Abgiessung des Oeles und Zusatz von Salzsäure der Destillation unterworfen wird, so geht nach Runges Angabe salzsaures Pyrrol nebst Spirol und Carbolsäure (Laurents Phenylhydrat) über. Das erhaltene Product wird abermals, um die Säure zu binden, mit Kalilauge destillirt, und man erhält Pyrrol in einer wässerigen Lösung als farbloses Oel. Beim Rectificiren über Kalihydrat erhält man es rein. Desgleichen will es Runge, wenn schon in sehr geringer Menge, aus dem Knochenspiritus (Hornspiritus) erhalten haben. Man sättigt denselben mit einer beliebigen Mineralsäure, leitet die sich entbindenden Gase (Hydrothionsäure und Kohlensäure) durch mehrere Woulffische Flaschen mit Kalkmilch, wobei zu gleicher Zeit das sich entwickelnde Pyrrol von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Das Pyrrol ist auf alle Fälle eine Salzbasis von höchst merkwürdiger Beschaffenheit, namentlich ist es ein ganz eigenthümliches Verhalten desselben, dass es durch Säuren aus seiner Verbindung im Knochenspiritus ausgetrieben wird.

Das Pyrrol ist ein gasförmiger, nicht unangenehm nach Teltower (Märkischen) Rüben riechender Körper, und ist besonders durch seine Reaction gegen einen, mit Chlorwasserstoff angefeuchteten Fichtenholzspan, welcher in einer Atmosphäre von Pyrrol sogleich purpurroth gefärbt, und welche Färbung selbst nicht durch Chlor aufgehoben wird, ausgezeichnet. Mit Salzsäure getränktes Papier

erleidet jedoch im Pyrrolgas keine Veränderung (?) Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt eine wässerige Pyrrollösung alsbald eine schön hochrothe Färbung an. Die Reaction des Pyrrols gegen ein mit Säure befeuchtetes Fichtenspänchen soll bis zu $^1/_{500000}$, ja nach späteren Wahrnehmungen bis zu $^1/_{1000000}$ facher Verdünnung gehen (Runge).

Die wässerige Lösung des Pyrrols ist farblos, und zeigt entweder gar keine, oder wenigstens sehr schwache alkalische Reaction. Sämmtliche Pyrrolsalze sind in Wasser löslich, und das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid ein helles, krystallinisches Doppelsalz.

Anderson hält das Pyrrol für keinen eigenthümlichen Körper, sondern für ein Gemenge verschiedener anderer Basen der Picolinreihe mit einem andern Stoffe, welcher die eigenthümliche rothe Reaction zeigt.

Lophin.

Synonym: Früher Lophyl.

Entdecker: Laurent.

Name wegen der büscheligen Krystallform aus λοφος, Federbusch und ὕλη, Blatt zusammengesetzt.

Formel: $C_{46}\ H_{16}\ N_2$.

					in 100 Theilen:
46 At.	Kohlenstoff		3450	276	86,25
16 „	Wasserstoff		200	16	5,00
2 „	Stickstoff		350	28	8,75
1 „	Lophin	=	4000	320	100,00

Aeltere Formel nach Laurent: $C_{46}\ H_{17}\ N_2$.

Das Lophin entsteht nach Laurent bei der trockenen Destillation des Stickstoffpicramyles, welches auch Hydrobenzamid, Benzenazotür, Picramylnitrür genannt wird. Nach Beendigung der Ammoniakentwickelung, mit welchem zugleich ein leichtflüssiges, wohlriechendes Oel als zweites Product auftritt, unterbricht man die Destillation, und findet nach dem Erkalten eine strahlig-krystallinische Masse in der Retorte, welche aus Lophin und einem, in heissem Aether ziemlich löslichen Körper besteht. Man pulverisirt dieselbe, und behandelt mit Aether. Das zurückbleibende Lophin muss in einem Kolben mit Alkohol gekocht, und bis zur vollständigen Lösung nach und nach Kalistücke hinzugefügt werden. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Lophin bildet büchelförmig gruppirte, seidenartig glänzende, schöne Krystalle. Zur völligen Reinigung müssen dieselben nochmals mit kaltem Wasser abgewaschen werden.

Eben so lässt sich mehr oder minder gut krystallisirtes Lophin darstellen, wenn man den mit Aether behandelten Rückstand mit

salzsäurehaltigem Weingeist kocht, und das salzsaure Lophin durch eine weingeisthaltige Ammoniaklösung zersetzt. Auch bei der Destillation des Benzoylazotides (der nach dem Erhitzen des Stickstoffpicramyles in der Retorte rückständigen Masse) kann Lophin zu gleicher Zeit mit Amaron erhalten werden. Nachdem sich anfänglich etwas Oel entwickelt, legt sich im Retortenhals ein fester, aus Lophin und Amaron bestehender Körper an. Durch heissen Alkohol, welcher das Lophin, nicht aber das Amaron löst, können beide Körper getrennt erhalten werden. Auch durch Steinöl läfst sich ein Gemenge von Amaron und Lophin trennen.

Das Lophin ist farb-, geruch- und geschmacklos, und wird von den meisten Lösungsmitteln, namentlich von siedendem Wasser, nur schwierig angegriffen. Kochender Alkohol, heisser Aether, Stein- und Terpenthinöl lösen es nur in sehr geringer Menge. Aus der weingeistigen, nicht alkalisch reagirenden Lösung schiefst es in Büscheln an, aus der Lösung in den oben genannten anderen Körpern sondert es sich beim Erkalten als ein weisses, aus microscopischen rhombischen Säulen zusammengesetztes Pulver ab. Am besten löst sich das Lophin in einer Lösung des Kalis in Alkohol, und es erleidet, selbst beim fortgesetzten Kochen mit derselben, keine Veränderung. Das Lophin schmilzt bei 200, nach Laurent bei 260°, erstarrt beim Erkalten zu nadelförmigen Krystallen, und gehört zu den flüchtigen, ohne Zersetzung sublimirbaren Alkaloiden. Gewöhnliche Salpetersäure wandelt das Lophin in einen leimartigen, in Alkohol sehr leicht löslichen Körper, salpetersaures Lophin um. Beim Kochen mit Salpetersäure erleidet das Lophin höchst merkwürdige Veränderungen, es bildet sich dabei eine gelbe, ölartige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche durch Lösen in Alkohol im reineren Zustande erhalten werden kann, und von ihrem Entdecker Laurent Nitrilophyl genannt worden ist. Sie besteht aus:

	In 100 Theilen:
N_5	N 15,70
C_{46}	C 60,00
H_{14}	H 3,14
O_{12}	O 21,16
	100,00

Das Nitrilophyl besitzt eine pomeranzengelbe Farbe, ist ein krystallinisches, in der Wärme schmelzbares und theilweise ohne Zersetzung flüchtiges Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft sich rasch entzündet, und nach dem Verbrennen viel Kohle zurücklässt. Selbst von siedendem Weingeist wird das Nitrilophyl nur in sehr geringer Menge gelöst, und beim Erkalten in krystallinischen,

unter dem Microscope erkennbaren Blättchen wieder abgesondert. Aetzendes Kali löst diesen interessanten Körper unter rothbrauner Färbung auf, und zugesetztes Wasser fällt einen röthlichen, beim Waschen gelb werdenden Niederschlag. Wenn das Waschwasser mit einer Säure neutralisirt wird, so erfolgt gleichfalls eine gelbe Fällung. Der Niederschlag scheint mit der ursprünglichen Materie identisch zu sein.

Brom löst nach 24 stündiger Einwirkung das Lophin ohne Ausstossung saurer Dämpfe auf, entbindet also keinen Bromwasserstoff. Wenn die auf diese Weise erhaltene Masse in Aether gelöst wird, so schiessen bei der freiwilligen Verdunstung auf Zusatz von Alkohol schöne, gelbe Krystalle, dem Ansehen nach gerade Säulen mit rectangulärer Basis an. Beim Erhitzen lassen dieselben Brom entweichen, und beim Waschen mit Wasser zerfallen sie zu einem weissen Pulver. Die Lophinsalze sind meistens in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol löslich.

Salzsaures Lophin. Dieses Salz wird durch Kochen von salzsäurehaltigem Weingeist mit Lophin, aus welcher Lösung es beim Erkalten krystallisirt, dargestellt. In ansehnlicheren Krystallblättchen erhält man es, wenn man es in einer grossen Menge siedenden Alkohols, welchem eine kleinere Quantität kochenden Wassers zugefügt ist, umkrystallisirt. Die auf ein Filter gebrachten Krystallblättchen sind durch Abwaschen mit Wasser und sehr verdünntem Alkohol zu reinigen. Das salzsaure Lophin ist in kochendem Wasser und Alkohol unlöslich, und seine Lösung in schwachem Weingeist ist durch Ammoniak fällbar. Es enthält auf 1 At. Basis 2 At. Säure.

Das Doppelsalz des chlorwasserstoffsauren Lophins mit Chlorplatin krystallisirt beim Vermischen einer siedenden Lösung des ersteren mit dem letzteren bei gehöriger Verdünnung nach Verlauf einiger Stunden in schönen, blass orangefarbenen Krystallen.

Schwefelsaures Lophin. Nach dem Besprengen des Lophins mit Weingeist, Behandeln mit Schwefelsäure und Versetzen der Masse mit heissem Wasser, schiesst dieses Salz in kleinen, rectangulären Blättchen an. Die Lösung desselben in Alkohol zeigt saure Reaction, und wird dergestalt durch Wasser niedergeschlagen, dass nur wenig schwefelsaures Lophin in der Lösung bleibt.

Salpetersaures Lophin bildet glanzlose, feine, in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Blättchen. Beim Erhitzen des Salzes bis zur vollkommenen Schmelzung fängt es an zu erweichen, es geht zuerst das Wasser, welches es enthält, verloren, dann bläht es sich unter Ausstossung rother Dämpfe auf. Das salpetersaure Lophin

hielt Laurent anfänglich für einen eigenthümlichen Körper, und nannte es Amaryl (Name aus *amarus* bitter und ὕλη Base zusammengesetzt) wegen der Beziehung dieser vermeintlichen Base zum Bittermandelöl.

Amarin.

Synonym: Picramin, von Fownes Benzolin genannt.

Entdecker: Laurent, später von Fownes, welcher keine Kenntniss der Laurent'schen Arbeit hatte, dargestellt.

Name von *amarus* (bitter) wegen der Entstehung aus Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) und wegen des bitteren Geschmackes der Salze dieses Alkaloids.

Formel: $C_{42} H_{18} N_2$. In 100 Theilen:

42 At.	Kohlenstoff		3150	252	84,56
18 „	Wasserstoff		225	18	6,04
2 „	Stickstoff		350	28	9,40
1 „	Amarin	=	3725	298	100,00

Bildung: Nach Laurent durch Einwirkung des Ammoniaks auf rohes Bittermandelöl, nach Fownes, wenn Stickstoffpicramyl mehrere Stunden hindurch mit Kalilauge gekocht wird. Amarin und Stickstoffpicramyl sind isomere Körper, die Umgestaltung des letzteren in ersteres fällt ganz mit der Bildung des Furfurins und Stickstofffurfuroles zusammen.

Darstellung: Man löst Bittermandelöl in Alkohol, und sättigt die Lösung mit Ammoniakgas, indem man einen Strom desselben hindurch streichen lässt. Nach etwa 24 — 48 Stunden erstarrt die gesättigte Lösung zu einer kugelig-strahlig geordneten, weissen Masse, welche um den Weingeist zu entfernen, mit etwas Wasser gekocht werden muss. Hierauf setzt man heisse Salzsäure bis zur Sättigung hinzu, es werden hierdurch eine ölige Materie und bisweilen nadelförmige Krystalle von Benziminsäure abgesondert. Die heisse, wässerige Lösung, welche salzsaures Amarin (Amarinhydrochlorat) enthält, wird abgesondert und mit Ammoniak gefällt, Amarin wird sogleich oder nach kurzer Zeit, je nachdem die Lösung mehr oder weniger concentrirt ist, in microscopischen, weissen, feinen Nadeln hiebei ausgeschieden. Durch Abwaschen auf einem Filter mit Wasser, Lösen in heissem, mit Salzsäure versetztem Weingeist, Fällen der noch heissen Lösung mit Ammoniak werden dieselben gereinigt, und man erhält auf diese Weise beim Erkalten Amarin in schönen, vollkommen reinen Nadeln (Laurent).

Nach Fownes wird Stickstoffpicramyl einige Stunden hindurch mit Aetzkalilauge gekocht, nach dem Erkalten hat sich Amarin in Gestalt eines harzähnlichen Körpers abgesondert. Es wird durch

Lösen in säurehaltigem Alkohol und Fällen der sauren Lösung mit Ammoniak im reinen Zustande erhalten.

Das Amarin ist farblos, ohne Geruch und anfänglich beinahe geschmacklos, nachher jedoch etwas bitter schmeckend. Im vollkommen trockenen Zustande und zerrieben verhält sich das Amarin idiolektrisch, die mit einem Spatel geriebenen Theilchen stossen sich gegenseitig mit Heftigkeit ab, und auf diese Weise wird das Pulver auf der Oberfläche des Papiers, auf welcher es liegt, zerstreut. (Fownes). In Wasser löst sich das Amarin nicht merklich auf, wohl aber leicht in Alkohol und Aether, und aus einer heissen alkoholischen Lösung schiesst es in glänzenden, farblos-durchsichtigen, sechsseitigen Nadeln, deren Basis durch zwei oder vier rectanguläre Oktaëder-Flächen vertreten ist, oder in vierseitigen Säulen mit verschiedenen Endflächen an. Bei 100° ist das Amarin nach Fownes Angabe schmelzbar, und nimmt beim Erkalten eine glasartige, durchsichtige, jedoch unkrystallinische Beschaffenheit an, einer stärkeren Hitze in einer Retorte ausgesetzt, siedet es, und verflüchtigt sich unter Entwickelung von Ammoniakgas und Zurücklassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes beinahe vollständig. Hierbei geht in die Vorlage eine nach Benzin riechende, höchst flüchtige, ölartige Flüssigkeit über, und in dem Retortenhals verdichtet sich eine feste, krystallinische Substanz, Brenzamarin, Pyrobenzolin in ziemlich reichlicher Menge.

Merkwürdige Veränderungen erleidet das Amarin durch Einwirkung oxydirender Körper. Wenn dasselbe in einer Retorte mit einer Mischung von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser erhitzt wird, so wird unter sehr heftiger Einwirkung die Mischung dunkelgrün, und gibt bei der Destillation eine grosse, gleichzeitig mit Wasserdämpfen übergehende Menge Benzoesäure. Der Formel gemäss $NH_3N + 3\,C_{14}H_5$ müsste der Paarling aus Benzoylstickstoff bestehen, durch gleichzeitige Wasserersetzung und Oxydation erzeugen sich Ammoniak und Benzoesäure. Aehnliche, aber nicht so rasche, bestimmte und starke Zersetzung bewirkt Salpetersäure. Schmelzendes Kalihydrat scheint das Amarin, wenigstens bei einem nicht allzu hohen Hitzgrade, nicht zu verändern. Brom wirkt sehr energisch auf Amarin ein, und scheint mit demselben eine directe Verbindung einzugehen (Amarinhydrobromat?). Beim Versetzen dieses Gemenges mit Ammoniak entsteht ein fester Körper, aus dessen Lösung in Alkohol zuerst kleine, strahlige Kugeln (vielleicht Bromamarin), später Amarin anschiessen (Laurent). Die Lösung des Amarins in Alkohol zeigt eine stark alkalische Reaction, bläut un-

ter Anderem rothes feuchtes Lackmuspapier, und die Salze desselben sind grösstentheils sehr schwer löslich, einige derselben krystallisiren.

Salzsaures Amarin wird gebildet, wenn man Salzsäure auf Amarin giesst, es entsteht eine anfangs ölige, nach und nach fest werdende Masse. Es ist dieses Salz selbst in siedendem Wasser schwer, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich und im trockenen luftleeren Raume zerfallend. Nach Fownes bildet es, wenn es aus einer wässerigen Lösung anschiesst, kleine, bitter schmeckende, sehr glänzende, farblose, sublimirbare, ein At. Krystallisationswasser enthaltende Nadeln. Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Amarin ein gelbes unlösliches Doppelsalz, welches aus der alkoholischen Lösung in gelben, strahlenförmig-gruppirten Nadeln und unregelmässigen Oktaëdern anschiesst.

Schwefelsaures Amarin, gleichfalls durch directe Verbindung darstellbar, bildet kleine, jedoch sehr schöne, farblose, der Kleesäure ähnliche, aus der sauren Lösung krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen.

Salpetersaures Amarin, gleichfalls unmittelbar durch Synthesis erhalten, erscheint in kleinen, wenig glänzenden, im trockenen, luftleeren Raume beständigen, und in Wasser ausserordentlich schwer löslichen Krystallen.

Essigsaures Amarin ist ein sehr leicht lösliches, nach dem Verdampfen der Lösung als gummiartige, klebende Masse zurückbleibendes Salz, welches entweder gar nicht, oder sehr schwer krystallisirt.

Pyroamarin erhält man, wie bereits angegeben, nach Fownes bei der trockenenDestillation des Amarins, wird es in siedendem Alkohol gelöst und zwischen Fliesspapier gepresst, so sind die Krystalle desselben reiner. Es ist beim Erhitzen wie Benzoesäure in federartigen Krystallen sublimirbar, und bildet, wenn es geschmolzen ist, nach dem Erkalten eine strahlig-krystallinische Masse, welche keineswegs die glas- oder harzähnliche Beschaffenheit besitzt, die dem Amarin unter ähnlichen Umständen eigen ist. Dem Anscheine nach ist dieser noch nicht genau untersuchte Körper in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, und aus einer heissen Lösung in letzterem krystallisirend, er ist ferner geschmacklos, und die alkoholische Lösung zeigt geringe oder nur schwache alkalische Reaction. Nach der Analyse von Fownes besteht er aus $N C_{21} H_8$,

in 100 Theilen:

N	9,5
C	85,1
H	5,4

Trinitroamarin.

Beim Erwärmen von Trinitro-Hydrobenzamid mit verdünnter Kalilösung entsteht Zusammenballung, und es bildet sich eine harzartige, braune, halbflüssige Masse, welche nach Bertagnini zum grössten Theile aus einer neuen Basis, Trinitro-Amarin, ($C_{58, 19}$, $H_{3, 16}$, $N_{16, 16}$, $O_{22, 19}$) besteht. Wird die Harzmasse in heissem, starkem Alkohol gelöst, dem etwas Aether zugemischt ist, und dann Salzsäure zugesetzt, so scheidet sich reines, salzsaures Trinitroamarin in kleinen, schweren und glänzenden Nadeln ab, aus welchem Salz man durch Zerlegung mit alkoholischer Ammoniaklösung reines Trinitroamarin erhalten kann. Es bildet diese neue Basis kleine, weisse, sehr harte Warzen.

Furfurin.

Entdecker: Georg Fownes.
Formel: $C_{30}\ H_{12}\ O_6\ N_2$.

				In 100 Theilen:
30 At.	Kohlenstoff	2250	180	67,16
12 „	Wasserstoff	150	12	4,47
6 „	Sauerstoff	600	48	19,93
2 „	Stickstoff	350	28	10,44
1 „	Furfurin =	3350	268	100,00 (Fownes).

Das Furfurin entsteht aus dem Stickstofffurfurol (Furfurolamid), wenn dasselbe längere Zeit mit einer verdünnten Kalilauge gekocht wird. Durch eine Umsetzung der Elemente entstehen aus $2\,C_{15} H_6\, NO_3 - NH_3\ (N + C_{30}\ H_9\ O_6) =$ Furfurin. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kleie erhält man Furfurol, welches aus C_{15} $H_6\ O_6$ besteht. Es ist dasselbe ein ölartiger, sehr flüchtiger Körper, welchen Döbereiner zuerst bei der Bereitung der Ameisensäure aus Stärkemehl, Braunstein und Schwefelsäure beobachtete, und flüchtiges Ameisenöl nannte. Stenhouse erhielt ihn gleichfalls, als er 2 Th. Hafermehl, 2 Th. Wasser und 1 Th. conc. Schwefelsäure bis zur beginnenden Entwickelung von schwefliger Säure destillirte. Durch Einwirkung von Ammoniak bildet sich aus dem Furfurol ein Amid, Stickstofffurfurol, dessen Bestandtheile $C_{15} H_6 NO_3$ sind (Fownes).

Darstellung: An der Luft oder besser im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknetes Stickstofffurfurol trägt man in eine grosse Menge kochender verdünnter Kalilauge, welche in eine, über eine Spirituslampe zu stellende Glasflasche gegossen ist. Nachdem man etwa zehn Minuten bis eine Viertelstunde gekocht hat, ist die Umwandlung vollständig erfolgt, es erzeugt sich ein schweres, gelbes,

nach dem Erkalten krystallinisch-erstarrendes Oel, Furfurin; man bringt hierauf, nämlich nach der Entfernung des Gefässes vom Feuer und der Erstarrung des Furfurols, Alles auf ein Filter, wäscht mit wenig kaltem Wasser aus, und löst in einer grossen Menge einer verdünnten siedenden Kleesäurelösung. Dunkelgefärbte, grosse Krystallgruppen von unreinem kleesaurem Furfurin, welche später durch Abwaschen mit kaltem, Lösen in heissem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren zu reinigen und zu entfärben sind, schiessen sodann aus der heissfiltrirten Flüssigkeit an. Zweckmässig ist es, die animalische Kohle, welche man zur Reinigung verwendet, zuvor mit Salzsäure zu behandeln. Das reine, weisse, saure kleesaure Furfurin endlich ist in siedendem Wasser zu lösen, und durch Ammoniak zu zersetzen. Nach schnellem Filtriren und Erkalten erhält man Furfurin, welches durch Abwaschen mit kaltem Wasser vollkommen zu reinigen ist. Reines Furfurin darf, sowie alle Alkaloide überhaupt, beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand lassen.

Das Furfurin bildet, wenn es aus kochendem Wasser anschiesst, geruchlose, schwach bitter schmeckende, feine, zarte, weisse, im trocknen, luftleeren Raume und auch an trockner Luft unveränderliche Nadeln, welche einen seidenartigen Glanz besitzen, und dem Caffein überhaupt sehr ähnlich sind. Weit unter dem Siedepunkte des Wassers ist das Furfurin schon schmelzbar, und bildet im geschmolzenen Zustande eine schwere, beinahe farblose, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten anfänglich die Consistenz eines weichen Harzes besitzt, später aber krystallinisch erhärtet. Ein Theil Furfurin bedarf etwa 135 Th. siedenden Wassers zur Lösung, und nach dem Erkalten der Lösung wird fast Alles vollständig wieder ausgeschieden, Alkohol und Aether dagegen lösen das genannte Alkaloid mit Leichtigkeit schon in der Kälte auf, beim freiwilligen Verdampfen beider Lösungen schiessen ausgezeichnet schöne, seidenartig-glänzende Krystalle von Furfurin an. An der Luft stark erhitzt, verbrennt das Furfurin mit rother, rauchender Flamme, und lässt (auch im reinen Zustande?) eine Spur Kohle zurück. Das Furfurin verhält sich als starke Salzbase, und zeigt, vorzüglich in den heissen, wässerigen und alkoholischen Lösungen, alkalische Reaction, verdünnte Säuren lösen es leicht, und neutralisiren es, im Ueberschuss angewandt, vollkommen.

Die Furfurinsalze zeigen einen stark bitteren Geschmack, und werden durch Ammoniak und fixe Alkalien zerlegt, jedoch beim Kochen des Furfurins mit einer Salmiaklösung, entweicht Ammoniak. Eisen-, Kupfer-, Silber-, Kalk- und Barytsalze, sowie Gallustinctur,

fällen die Furfurinsalze nicht, dagegen werden durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid Doppelsalze aus derselben niedergeschlagen.

Salzsaures Furfurin erhält man durch directe Verbindung warmer verdünnter Salzsäure mit dem Alkaloide, es bildet vollkommen neutrale Büschel feiner seidenglänzender Nadeln, welche dem entsprechenden Morphiumsalz ähnlich sind und ihren Glanz, wenn sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden, behalten. Das Salz löst sich leicht in Wasser und schwer in verdünnter Salzsäure; es besteht nach Fownes aus:

C	55,81
H	4,65
N	8,72
Cl	10,98
O	19,84
	100,00

Platinchlorid fällt aus einer Lösung des salzsauren Furfurins ein aus salzsaurem Furfurin und Chlorplatin bestehendes Doppelsalz, welches als ein krystallinischer, hellgelber, beinahe unlöslicher Niederschlag gefällt wird. Wird derselbe im getrockneten Zustande erhitzt, so wird er dergestalt zerstört, dass er nach dem Schmelzen sich stark aufbläht, schwarze Färbung annimmt, Ammoniakgas entwickelt, und nebst zurückbleibendem Platin eine schwierig und langsam verbrennende Kohle zurücklässt.

Salpetersaures Furfurin, ein sehr schönes Salz, bildet harte, farblose, durchsichtige, sehr glänzende, wasserhaltige, in reinem Wasser lösliche und in überschüssiger Säure schwer lösliche Krystalle von noch nicht näher bestimmter Krystallform, welche an trockner Luft effloresciren, und unter Wasserverlust undurchsichtig werden.

Neutrales kleesaures Furfurin ist ein in Wasser sehr leicht lösliches, bei hinreichender Concentration in büschelförmigen Nadeln aus der Lösung krystallisirendes Salz.

Saures kleesaures Furfurin ist ein sehr schwer lösliches Salz, und schiesst demgemäss leicht aus der heissen Lösung beim Erkalten an. Es bildet dünne, durchsichtige, trockne, im luftleeren Raume ihren Glanz behaltende und stark sauer reagirende Tafeln. Besteht aus $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + 2 C_2 O_3 + 2 HO$.

100 Theile bestehen demgemäss aus:

C	57,01
H	4,06
N	7,74
O	31,19
	100,00

Essigsaures Furfurin ist ein sehr leicht lösliches, dem Anschein nach gar nicht oder wenigstens nur mit grösster Schwierigkeit krystallisirendes Salz.

Aethylamin.

Synonyme: Aethylamid, Aethyliak.

Entdecker: Wurtz 1849.

Formel: $C_4 H_7 N = C_4 H_4 N H_3$.

				In 100 Theilen:
4 At.	Kohlenstoff	300	24	53,3
7 „	Wasserstoff	87,5	7	15,5
1 „	Stickstoff	175	14	31,2
1 „	Aethylamin =	562,5	45	100,0

Darstellung: Nach Gössmann erhält man das Aethylamin am Leichtesten, wenn man krystallisirtes saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak nach dem Trocknen mit dem Vierfachen eines Gemenges von Aetzkalk und Kalkhydrat mischt, in eine Retorte füllt, mit einer Schicht Kalk bedeckt, rasch und stark erhitzt, und das sich entwickelnde Gas (Aethylamin) in verdünnte Salzsäure leitet. Man setzt die Operation so lange fort, bis der Boden der Retorte glüht, und die Flüssigkeit droht, in die Retorte zurück zu steigen. Die beinahe bis zur Trockne verdunstete Flüssigkeit behandelt man nun, um den Salmiakgehalt zu entfernen, mit einem Gemische von Alkohol und Aether, und zerlegt endlich das salzsaure Aethylamin mit concentrirter Kalilauge. Bequemer noch ist es, das rohe aldehydhaltige Destillat, wie dasselbe aus Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, ohne Weiteres mit der entsprechenden Menge sauren schwefligsauren Ammoniaks zu versetzen, zu trocknen, zu verdunsten, und, sowie oben angegeben, zu verfahren.

Durch Zersetzen des salzsauren Aethylamins mit Kalk erhält man gleichfalls Aethylamin. Beim gelinden Erwärmen des Apparats wird dasselbe in Freiheit gesetzt, destillirt über, und verdichtet sich in der Vorlage, ohne dass man Wasser vorzuschlagen nöthig hat, da das Aethylamin bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig ist.

Bildung: Sowohl Aethylamin als Methylamin entstehen durch die Einwirkung von Kali auf Cyansäureäther, Cyanursäureäther und Harnstoff. Aethylamin bildet sich gleichfalls als bromwasserstoffsaures Salz langsam, etwa nach Verlauf von 8—14 Tagen, neben bromwasserstoffsaurem Ammoniak, wenn Bromäthyl auf wässerige Ammoniaklösung in der Kälte einwirkt. Schneller, etwa schon nach 24 Stunden, erfolgt dieses, wenn Bromäthyl bei höherer Temperatur auf Alkohol-Ammoniak einwirkt (Hofmann). Das Aethylamin ist ferner neben dem Methylamin, Propylamin und anderen Basen wahrschein-

lich Product der trockenen Destillation organischer Körper, und demgemäss auch im Knochenöl enthalten, wenn es schon von Anderson in demselben nicht bestimmt nachgewiesen ist. Muthmaasslich ist es bei den aufeinander folgenden Rectificationen des rohen Oeles, da vielleicht einige Vorsichtigkeitsmassregeln unbeachtet geblieben waren, verloren gegangen. Nach Limpricht geht, ehe sich bei der Behandlung des Cyanursäureäthers mit Kalilauge Kohlensäure und Aethylamin erzeugen, erst die Bildung eines anderen Körpers voran. Besser lässt sich dieses noch beobachten, wenn man Barytwasser statt der Kalilauge anwendet. Es zeigt der erwähnte Körper weder saure, noch basische Reaction, schmilzt bei 106°, sublimirt bei 250°, nimmt, mit Kalilauge oder Barytwasser gekocht, Wasser auf, und zerfällt dann in Kohlensäure und Aethylamin. Wenn man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in wasserfreien Aether leitet, so erhält man nach Wetherill neutrales schwefelsaures Aethyloxyd; es ist dieser Körper im Stande, Ammoniakgas unter Erwärmung aufzunehmen, ohne dass hiebei Freiwerden von Alkohol oder Wasser bemerklich sind, und es entsteht das Ammoniaksalz einer eigenthümlichen, gepaarten Schwefelsäure, welche Strecker Aethaminschwefelsäure nennt.

Das Aethylamin bildet eine leichte, sehr bewegliche, vollkommen durchsichtige Flüssigkeit, siedet bei 18° 7, und verflüchtigt sich schon unter einem lebhaften Gefühle von Kälte beim Giessen auf die Hand. Es riecht durchdringend ammoniakalisch, und wirkt caustisch, wie das ätzende Kali, es bläut das geröthete Lackmuspapier stark, und verbreitet in Berührung mit Salzsäure dichte, weisse Nebel. Sein spec. Gewicht ist bei 8° 0,6964, und seine Dämpfe werden, wenn sie durch ein glühendes Porzellanrohr getrieben werden, zersetzt. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es nicht. Das Aethylamin ist entzündlich, brennt mit bläulicher Flamme, und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser unter bedeutender Erwärmung. Beim Versetzen einer Lösung des Aethylamins mit Oxaläther entsteht unter Trübung der Mischung Alkohol, und es scheiden sich feine Krystalle eines eigenthümlichen Körpers, des Aethyloxamides, ab, dessen Zusammensetzung $C_6 H_6 N_2 O_2$ nach Wurtz ist. Das Aethylamin fällt Bittererdesalze und alle Metallsalze, namentlich Kupfersalze werden durch dasselbe blau, im Ueberschuss löslich, Nickelsalze grün, im Ueberschuss unlöslich gefällt. Letzteres Verhalten unterscheidet das Aethylamin vom Ammoniak. Thonerde löst sich in Aethylamin, und Ammoniak wird durch dasselbe aus seinen Verbindungen ausgetrieben. (Thonerde löst sich bekanntlich in Ammoniak nicht.)

Salzsaures Aethylamin entsteht, wie aus dem, was über die Bildung des Aethylamins überhaupt gesagt ist, hervorgeht, bei der Einwirkung von Kali auf cyansaures und cyanursaures Aethyloxyd, so wie auch durch Sättigung des wasserfreien Aethylamins mit Salzsäure. Es krystallisirt leicht aus absolutem Alkohol in Blättchen, und ist bei 100°, nach Anderen bei 76 — 80° schmelzbar. Mit Kalk entbindet es, wie schon angegeben, Aethylamin. Seine Formel ist nach Wurtz: $Cl H, C_4 H_7 N$. Bei der Destillation einer Mischung von salpetrigsaurem Silberoxyd oder Kali mit chlorwasserstoffsaurem Aethylamin entsteht neben anderen Substanzen, namentlich einem gelben aromatischen Oele, Salpeteräther.

$$C_4 H_7 N + 2 NO_3 = C_4 H_5, NO_4 + 2 HO + 2 N$$

Aethylamin-Platinchlorid bildet goldgelbe, in Wasser lösliche Schuppen; die Formel desselben ist nach Hofmann: $C_4 H_7 N, H Cl, Pt Cl_2$.

Chlorgas wirkt augenblicklich auf Aethylamin, es entsteht unter Erwärmung und unbeträchtlicer Entwickelung von Stickgas salzsaures Aethylamin und zweifach gechlortes Aethylamin. Letzteres bildet gelbliche, ölartige Tropfen und siedet bei 91°, seine Dämpfe erregen Husten und Thränen, und detoniren beim Erhitzen. Brom bildet bei der Einwirkung auf Aethylamin ein ganz ähnliches Substitutions-Product, welches von der Lösung des zugleich gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes ziemlich leicht aufgenommen wird, und demselben durch Aether entzogen werden kann. Auch Jod wirkt augenblicklich auf eine Aethylaminlösung, die Flüssigkeit nimmt schwarzblaue Färbung an, und es entsteht neben jodwasserstoffsaurem Salz ein Substitutionsproduct von sehr unbeständigem Charakter.

Schwefelsaures Aethylamin ist ein zerfliessliches, unkrystallinisches Salz.

Salpetersaures Aethylamin krystallisirt gleichfalls nur sehr schwierig.

Essigsaures Aethylamin ist ein sehr zerfliessliches Salz.

Wenn man eine Lösung von neutralem salzsaurem Aethylamin mit einer wässerigen Lösung von Quecksilbercyanid vermischt, und hernach im Wasserbade bis zur Krystallisation verdampft, so erhält man grosse, farblose, blättchenförmige, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer lösliche, unangenehm metallisch schmeckende Krystalle. Die Formel derselben ist nach Swoboda und Kohl folgende: $C_4 H_7 N, H Cl + 2 C_2 N Hg$.

Dampft man eine wässerige Lösung von salzsaurem Aethylamin mit einer überschüssigen Palladium-Chlorürlösung im Wasserbade ein, so erhält man ein schwarzes, im durchfallenden Lichte schön rothes,

fadenfächerartig-gruppirtes Doppelsalz. Die Formel desselben ist nach Reckenschuss: $C_4 H_7 N, H Cl + Pd Cl$.

Diaethylamin.

Synonym: Diäthylammoniak.

Entdecker: Hofmann 1850.

Formel: $C_8 H_{11} N$			In 100 Theilen:			
8 At.	Kohlenstoff	600	48	65,76	C_8	$\left\{\begin{array}{l} H \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{array}\right\} N$
11 „	Wasserstoff	137,5	11	15,06	H_{11}	
1 „	Stickstoff	175	14	19,18	$N =$	
1 „	Diäthylamin =	912,5	73	100,00		

Das Diäthylamin lässt sich als Ammoniak betrachten, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl vertreten sind.

Es bildet sich diese Basis bei leichter, nur wenige Stunden dauernder Reaction, wenn man eine wässerige Lösung von Aethylamin auf Bromäthyl einwirken lässt. Die Lösung nimmt hellgelbe Färbung an, und es setzen sich nadelförmige Krystalle von bromwasserstoffsaurem Diäthylamin ab.

Darstellung: Durch Destillation des eben genannten Salzes mit Kali.

Das Diäthylamin ist eine flüchtige, brennbare, stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Aus der salzsauren Lösung dieser Base fällt Platinchlorid ein ziemlich lösliches, orangerothe Körner bildendes Doppelsalz. Formel des letzteren nach Hofmann: $C_8 H_{11} N, H Cl, Pt Cl_2$.

Triäthylamin.

Synonym: Triäthylammoniak.

Entdecker: Hofmann 1850.

Formel: $C_{12} H_{15} N$.			In 100 Theilen:			
12 At.	Kohlenstoff	900	72	71,28	C_{12}	$\left\{\begin{array}{l} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{array}\right\} N$
15 „	Wasserstoff	187,5	15	14,85	H_{15}	
1 „	Stickstoff	175	14	13,87	$N =$	
1 „	Triäthylamin =	1262,5	101	100,00		

Das Triäthylamin kann als Ammoniak betrachtet werden, in welchem die 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl vertreten sind.

Es entsteht dieser neue Körper aus dem Diäthylamin gerade so, wie das letztere aus dem Aethylamin. Eine Mischung von concentrirter Diäthylaminlösung mit Bromäthyl erstarrt nach ganz kurzem Sieden zu bromwasserstoffsaurem Triäthylamin, es bildet dieses Salz schön faserige, oft zolllange, dem sublimirten Salmiak ähnliche Krystalle. Kali scheidet das neu gebildete Alkaloid aus demselben.

Das Triäthylamin ist eine farblose, stark alkalisch reagirende, flüchtige und brennbare Base, die beiden letzteren Eigenschaften sind ihr jedoch in einem minderen Grade, als dem Diäthylamin eigen.

Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, und bildet prachtvolle, morgenrothe, rhombische Krystalle von beträchtlicher Grösse und seltener Regelmässigkeit. Die Formel desselben ist nach Hofmann: $C_{12} H_{15} N, H Cl, Pt Cl_2$.

Wenn völlig wasserfreies Jodaethyl auf Triäthylamin, welches über Kalihydrat getrocknet ist, einwirkt, so entsteht eine weisse, feste, in kaltem Wasser und in Alkohol lösliche, dagegen in Aether unlösliche Krystallmasse. Sie besitzt nach Hofmann die Formel: $C_{16} H_{20} N J$, und entsteht einfach durch directe Verbindung des Triäthylamins mit Jodaethyl: $\underset{\text{Triäthylamin.}}{C_{12} H_{15} N} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{C_4 H_5 J} = C_{16} H_{20} N J$.

Bei schnellem Erhitzen schmelzen diese Krystalle, und zerlegen sich unter Rückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, welche in gesonderten Schichten überdestilliren. Durch Kalilauge erleidet diese neue Verbindung dergestalt keine Zersetzung, dass sich das Jod durch dieselbe entfernen liesse, sie erstarrt zwar mit Kalilauge sogleich zu einer Krystallmasse, doch wurde durch die Analyse alsbald nachgewiesen, dass die sich ausscheidende Substanz nichts Anderes, als die Jodverbindung ist, welche von der alkalischen Flüssigkeit weniger leicht, als von reinem Wasser gelöst wird. Dagegen lässt sich das Jod mit Leichtigkeit dieser Verbindung durch Silbersalze entziehen, wie dieses bei dem Jodkalium und Jodnatrium geschieht. Demzufolge zeigen diese Reactionen eine auffallende Analogie der neuen Verbindung mit den Jodiden der Alkalimetalle, und es verhält sich die, in dem in Rede stehenden Körper mit Jod verbundene Moleculargruppe genau wie Kalium oder Natrium, sie ist in jeder Beziehung als ein organisches Metall, für welches Hofmann die Bezeichnung Teträthylammonium vorschlägt, zu betrachten. Die neue krystallinische Verbindung nennt er Teträthylammoniumjodid. Teträthylammoniumoxydhydrat erhält man, wenn man Silberoxyd nach und nach in kleinen Antheilen zu der gelinde erwärmten Lösung der Jodverbindung fügt, es entsteht gelbliches Jodsilber, und nach dem Abfiltriren dieses Silberniederschlages hat man eine klare farblose Flüssigkeit, welche die isolirte Basis in Lösung erhält. Das Teträthylammoniumoxydhydrat zeigt stark alkalische Reaction, ätzenden Geschmack, welcher die Bitterkeit des Chinins mit der Schärfe der kaustischen Alkalien vereinigt, riecht der Kalilauge ähnlich, und verseift Fette, wie es denn z. B. mit Cocusnussöl eine schöne, sehr gut waschende, wenn schon etwas kostspielige Seife gibt. Das Verhalten dieser neuen Basis stimmt, abgesehen davon, dass Chromoxyd nicht in einem Ueberschusse derselben löslich ist, in jeder Beziehung mit dem der fixen Alkalien überein. Eine mässig con-

centrirte Lösung von Tetrăthylammoniumoxydhydrat lässt sich, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, bis zum Sieden erhitzen, erst bei sehr lange fortgesetztem Abdampfen tritt nach und nach Zersetzung ein. Es erfolgt diese Veränderung selbst im Wasserbade, wenn die Basis nahe bis zur Trockne verdampft wird, es entwickelt sich hierbei ein stark ammoniakalischer Geruch, die Substanz schwillt auf, und verflüchtigt sich nach und nach völlig. Es treten unter diesen Umständen als Zersetzungsproducte auf: 1) Wasser, 2) ein entzündliches Gas (ölbildendes Gas), 3) ein in höchstem Grade alkalisches, in Wasser ziemlich lösliches Oel, welches alle Eigenschaften des Triäthylamins besitzt, und auch durch die Analyse des charakteristischen Platinsalzes als solches erkannt wird. Von den Teträthylammoniumsalzen sind das schwefelsaure, salpetersaure, phosphorsaure und kohlensaure Salz, sowie die Chlor- und Bromverbindung bekannt. Sie krystallisiren sämmtlich, sind ausserordentlich löslich, mit Ausnahme des kohlensauren Salzes zerfliesslich, und für die Analyse wenig geeignet.

Auf Zusatz einer Lösung von Platinchlorid zu Teträthylammoniumchlorid entseht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, welcher in jeder Beziehung den entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalzen gleicht, und sich in vielem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether löst. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in schönen Oktaëdern. Die Formel desselben ist nach Hofmann $C_{16}H_{20}NCl, PtCl_2$. Beim Vermischen des Teträthylammoniumchlorids mit Goldchlorid wird ein citronengelbes, schwach krystallinisches Pulver gefällt, welches in kaltem Wasser und in Salzsäure nur wenig löslich ist. Aus heissem Wasser lässt es sich umkrystallisiren. Formel dieses Doppelsalzes nach Hofmann $C_{16}H_{20}NCl, AuCl_3$. Auch mit dem Quecksilberchlorid bildet Teträthylammoniumchlorid ein in Wasser und Salzsäure, besonders beim Sieden, leicht lösliches Doppelsalz, welches in fettglänzenden Platten anschiesst. Formel nach Hofmann $C_{16}H_{20}NCl, 5HgCl$.

Kocht man Jodquecksilber mit einer Lösung von Teträthylammoniumjodid, so verliert es sogleich seine rothe Farbe, und verwandelt sich in eine gelbe Verbindung, welche sich nach dem Schmelzen als eine schwere, durchsichtige Flüssigkeit am Boden des Gefässes sammelt, und beim Erkalten zu einer spröden Krystallmasse erstarrt. Formel nach Hofmann $C_{16}H_{20}NJ, 5HgJ$.

Das Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin sind nach Hofmanns Ansicht als zusammengesetzte Ammoniake, das Teträthylammonium als eine zusammengesetzte Ammoniumverbindung zu betrachten. Die Aethylirung lässt sich übrigens nach weiteren Versuchen von Hofmann

nicht *ad infinitum* fortsetzen, sondern das Teträthylammoniumoxyd ist nach Hofmann das höchst erreichbare Glied der äthylirten Basenreihe. Eine Mischung von Triäthylamin und Jodmethyl erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse, beim Sieden tritt sogleich Verbindung ein. Man kann diese Verbindung als das Jodid eines organischen Metalles betrachten, in welchem 1 Aeq. Stickstoff mit einem Aeq. Methyl und 3 Aeq. Aethyl verbunden ist.

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N + C_2\,H_3\,J = \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N\,J$$

Hofmann schlägt für diese Verbindung den allerdings etwas barbarischen Namen Methylotriäthylammoniumjodid vor, welcher jedoch andererseits den nicht zu verkennenden Vortheil darbietet, dem Geist in kürzester und eindringlichster Weise die chemische Zusammenstellung des in Rede stehenden Körpers vorzuführen.

Das Methylotriäthylammoniumjodid ist ausserordentlich löslich in Wasser, die Lösnng ist neutral und im höchsten Grade bitter. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Kali schlägt sich eine ölartige, nach und nach erstarrende Flüssigkeit nieder. Dieser Körper ist das unveränderte Jodid, welches, gleich der entsprechenden Teträthylammoniumverbindung, in alkalischer Flüssigkeit minder löslich ist, als in Wasser.

Das Jodid zerlegt sich leicht durch Silberoxyd, indem ein äusserst kaustisches und bitter schmeckendes Oxyd in Lösung geht. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Kleesäure und Salzsäure bildet diese neue Base nicht krystallisirbare, sehr lösliche Salze. Beim Vermischen der beiden entsprechenden Chloride erhält man ein sehr schönes Platinsalz, dessen Formel $C_{14}\,H_{18}\,N\,Cl, Pt\,Cl_2$ nach Hofmann ist. Bei der Einwirkung von Jodamyl auf Triäthylamin erhält man, wenn schon langsamer, analoge Resultate, das so dargestellte Amylotriäthylammoniumjodid bildet schöne, fettglänzende und fett anzufühlende, in Wasser und Alkohol sehr leicht, dagegen in Aether nicht lösliche Krystalle. Die Lösung zeigt den bitteren Geschmack des Chinins, und kaustisches und kohlensaures Kali scheiden das Jodid als einen anfänglich ölartigen, schnell zu glänzenden Nadeln erstarrenden Körper ab. Die Formel des Amylotriäthylammoniumjodids ist nach Hofmann:

$$C_{22}\,H_{26}\,N\,J = \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N\,J.$$

(1 Aeq. Amylotriäthylammonium + 1 Aeq. Jod). Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Basis befreit, und löst sich zu einer alkalischen,

äusserst bitter schmeckenden Flüssigkeit, doch treten die ätzenden Eigenschaften minder scharf hervor, als bei den vorhergehenden Verbindungen. Das schwefelsaure und kleesaure Salz bilden gummige Massen, die Chlorverbindung und das salpetersaure Salz dagegen erscheinen in schönen Krystallen. Das Platindoppelsalz ($C_{22} H_{26}$ N Cl + Pt Cl_2) bildet prachtvoll orangegelbe, oftmals auch hellgelbe Nadeln (Hofmann). Bei der Destillation des Amylotriäthylammoniumoxydhydrates erhält man Wasser, ölbildendes Gas und eine ölartige Flüssigkeit, letztere ist eine Nitrilbase, und erhält auf 2 Aeq. Aethyl 1 Aeq. Amyl.

$$\left.\begin{matrix} C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} NO + HO = 2HO + \left.\begin{matrix} C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_4 H_4$$

Hofmann bezeichnet diese neue Basis mit dem Namen Diäthylamylamin. Sie besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, einen analogen, etwas bitteren Geschmack, ist leichter als Wasser, spärlich in demselben löslich, doch zeigt die wässerige Lösung schwach alkalische Reaction. Das Diäthylamylamin siedet, über Kalihydrat getrocknet bei 154°, und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Kleesäure krystallisirte, wenn schon zerfliessliche Salze.

Wenn man eine Mischung von chlorwasserstoffsaurem Diäthylamylamin mit conc. Platinchlorid erwärmt, so erhält man beim Erkalten der Mischung ein Doppelsalz in orangegelben Nadeln von ausserordentlicher Schönheit, dessen Formel nach Hofmann $C_{18} H_{21}$ N, H Cl, Pt Cl_2 ist.

Wenn man Jodmethyl zu Diäthylamylamin in einer tubulirten Retorte mit angestecktem Kühlrohr setzt, so erfolgt eine ausserordentlich heftige Reaction, weshalb man, um ein explosionartiges Herausschleudern der Masse zu verhüten, die Mischung nur sehr allmählich vornehmen muss. Es entsteht beim Abkühlen der Flüssigkeit eine schöne, weisse Krystallmasse von Methylodiäthylamylammoniumjodid.

$$\left.\begin{matrix} C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_2 H_3 J = \left.\begin{matrix} C_2 & H_3 \\ C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} N J.$$

Das neue Jodid gleicht dem vorhergehenden, in Wasser ist es sehr leicht löslich, die Lösung zeigt einen bitteren Geschmack, und durch Alkali wird es in ölartigen Tropfen aus der Lösung gefällt.

Mit Silberoxyd behandelt liefert dieses Jodid das entsprechende Oxyd, welches in Wasser gelöst stark alkalische Reaction zeigt, und

mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure krystallisirbare Salze bildet. Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid ein schönes Salz, dessen Formel nach Hofmann $C_{20}H_{24}NCl, PtCl_2$ ist. Der Destillation unterworfen liefert das Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat als Product Wasser, ölbildendes Gas und eine sehr bemerkenswerthe Nitrilbase, welche die 3 Alkoholradicale enthält d. h. Ammoniak, in welchem die 3 Wasserstoff-Aequivalente durch Methyl, Aethyl und Amyl vertreten sind, und welche mit dem Namen Methyläthylamylamin von Hofmann bezeichnet ist.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO + HO = 2HO + \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_4H_4$$

Das Methyläthylamylamin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von angenehm aromatischem Geruch und analogem Geschmack, welche beiden Eigenschaften stärker hervortreten, als bei dem Diäthylamylamin. Es ist löslicher in Wasser, als letzteres, ertheilt demselben demgemäss stärkere Reaction, und siedet, über Kalihydrat getrocknet, bei 135°. Die neue Basis löst sich, wenn auch langsam, in Säuren, und ihre Salze entsprechen den Diäthylamylaminsalzen. Platinchlorid gibt mit dem salzsauren Salze ein schönes, in Wasser sehr leicht lösliches Doppelsalz, welches nach Hofmann der Formel $C_{16}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ entspricht.

Methylamin.

Synonyme: Methylamid, Methyliak, Methylammoniak.

Formel: C_2H_5N. In 100 Theilen:

2 At.	Kohlenstoff	150	12	38,71	$C_2H_5N = C_2H_2NH_3$.
5 „	Wasserstoff	62,5	5	16,22	
1 „	Stickstoff	175	14	45,17	
1 „	Methylamin =	387,5	31	100,00	

Ueber die Entstehung dieser neuen Basis ist bei der Beschreibung des Aethylamins bereits gesprochen. Sie bildet sich ausserdem noch beim Behandeln des Codeins mit Kalikalk oder Natronkalk, und ist gleichfalls ein Product der trockenen Destillation thierischer Materien, sie ist neben anderen Basen namentlich in dem rohen Knochenöl nachgewiesen worden (Anderson).

Darstellung: Aus salzsaurem Methylamin und gebranntem Kalk durch Erhitzen und Auffangen über Quecksilber.

Das Methylamin bildet ein nicht permanentes, einige Grade unter 0 zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit zu verdichtendes Gas. Es ist stark ammoniakalisch riechend, etwas schwerer als die Luft, und von allen bekannten Gasen am leichtesten von Wasser verschluckbar, ein Volumen Wasser absorbirt bei 12°,5: 1040 oder 1153,9 Volumen Methylamingas.

Das Methylamin bläut sogleich geröthetes Lackmuspapier, stösst in Berührung mit Salzsäure dichte, weisse Nebel aus, und unterscheidet sich von dem Ammoniakgas dadurch, dass es durch eine brennende Kerze entzündbar, und mit gelblicher Flamme verbrennlich ist. Eine Lösung des Methylamins besitzt den starken Geruch des Gases und zeigt kaustischen und brennenden Geschmack. Das Methylamingas wird, gleich dem Ammoniak, in grosser Menge von Kohle absorbirt, beim Leiten durch eine, bis zum Rothglühen erhitzte, mit Porzellanstücken gefüllte Porzellanröhre erleidet es vollständige Zersetzung, und zerfällt in Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Cyanwasserstoff und Cyanammonium. Beim Erhitzen mit Kalium wird es gleichfalls zersetzt. Chlor und Brom bilden bei der Einwirkung auf Methylamin chlor- und bromwasserstoffsaures Methylamin und weitere Substitutionsproducte. Wirkt Jod auf eine Methylaminlösung, so bildet sich ein granatrothes Pulver, eine dem Jodstickstoff analoge Verbindung, und die Flüssigkeit enthält jodwasserstoffsaures Methylamin, JH, C_2H_5N. Bittererde-, Thonerde-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Uran-, Zinn-, Blei- und Quecksilbersalze werden durch Methylamin, wie durch Ammoniak, gefällt, der weisse Niederschlag, welcher durch Methylamin in Zinksalzen entsteht, ist in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Auch Kadmium-, Kobalt- und Nickelsalze werden gefällt, doch löst ein Ueberschuss des Fällungsmittels den Niederschlag nicht wieder auf, Kupfersalze werden bläulich weiss, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit löslich, niedergeschlagen. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Methylamin vollständig gefällt, das Silberoxyd löst sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. Beim freiwilligen Verdunsten einer derartigen Lösung schlägt sich ein dem Knallsilber analoger, jedoch weder durch Stoss, noch durch Wärme explodirender schwarzer Körper nieder. Chlorgold wird durch Methylamin bräunlich gelb gefällt, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag zu einer orangegelben Flüssigkeit, eine concentrirte Lösung von Platinchlorid fällt ein aus salzsaurem Methylamin und Chlorplatin bestehendes Doppelsalz in orangegelben Blättchen, welche in warmem Wasser löslich sind, und deren Formel nach Wurtz $ClH, C_2H_5N, PtCl_2$ ist.

Salzsaures Methylamin. Beim Kochen von cyanursaurem Methyloxyd mit überschüssigem Kali in einem Kolben mit nach oben gerichtetem Kühlrohr entweicht Methylamin, welches vermittelst des Kühlrohres in eine etwas Wasser enthaltende Vorlage zu leiten ist. Wird die sehr kaustische, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und zur Trockene verdampft, so erhält man

schöne, grosse, an der Luft zerfliessliche, schmelz- und sublimirbare Blättchen des genannten Salzes.

Salpetersaures Methylamin bildet schöne, durchsichtige, gerade, rhombische, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol lösliche Prismen.

Bromwasserstoffsaures Methylamin bildet grosse, glänzende Blätter.

Schwefelsaures Methylamin konnte Wurtz nicht krystallisirt erhalten.

Kleesaures Methylamin krystallisirt nur schwierig, und ist in Wasser leicht löslich, das saure Salz schiesst aus der geistigen Lösung in Gestalt kleiner Lamellen an.

Kohlensaures Methylamin erhält man durch doppelte Zersetzung des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Kalk theils als wasserfreies Salz in fester Gestalt, zum Theil als conc. Lösung des wasserhaltigen Salzes, welches letzteres, jedoch unter Beimischung von etwas wasserfreiem Salz, beim starken Abkühlen der dickflüssigen Lösung in harten Krystallen anschiesst.

Bei der Behandlung von Jodmethyl mit concentrirtem wässerigem Ammoniak entstehen nach Reynolds Angabe fünf verschiedene Jodide, deren Zusammensetzung Hofmann in folgender Tabelle feststellt:

Ammoniumjodid $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} NJ$

Methylammoniumjodid $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\C_2H_3\end{matrix}\right\} NJ$

Dimethylammoniumjodid $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} NJ$

Trimethylammoniumjodid $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} NJ$

Tetramethylammoniumjodid $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} NJ$

Von diesen fünf Verbindungen entstehen die erste und fünfte in überwiegender Menge, auch die zweite ist von Hofmann durch Zahlen nachgewiesen, die beiden anderen konnte er noch nicht rein genug in hinreichender Menge für die Analyse erhalten.

Das Tetramethylammoniumjodid bildet prächtige, blendendweisse, flache Nadeln, welche in kaltem Wasser nur schwierig, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether sind. Silberoxyd scheidet daraus Tetramethylammoniumoxydhydrat, eine Base, welche über Schwefelsäure im luftleeren Raum zu einer krystallinischen, mit Heftigkeit Wasser und Kohlensäure anziehenden Masse austrocknet, und welche mit Säuren krystallisirbare Salze bildet. In schönen, langen, glänzenden Nadeln krystallisirt namentlich das salpetersaure Salz. Das Platindoppelsalz bildet wohl ausgebildete, tief pomeranzenfarbene Oktaëder, deren Formel $C_8 H_{12} N Cl, Pt Cl_2$ nach Hofmann ist. Beim Erhitzen bläht sich das Tetramethylammoniumoxyd stark auf, verflüchtigt sich vollständig, und gibt eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit als Destillationsproduct, jedoch entbindet sich während des ganzen Processes keine Spur eines permanenten Gases, eine seltsame Erscheinung!

Propylamin.

Synonyme: Oenylamin, Metacetamin.
Entdecker: Anderson.
Formel: $C_6 H_9 N$. In 100 Theilen:

6 At.	Kohlenstoff		450	36	61,02
9 „	Wasserstoff		112,5	9	15,25
1 „	Stickstoff		175	14	23,73
1 „	Propylamin	=	737,5	59	100,00

Nach einer neuen Annahme von Hofmann dürfte das Propylamin nichts Anderes sein, als Trimethylamin.

Es entsteht diese neue Basis bei der Einwirkung von Natronkalk auf Codein nebst Ammoniak und Methylamin. Desgleichen bildet sie sich nach Wertheim durch die Einwirkung der Alkalien auf das Narcotin, sowie sie auch durch Destillation der Häringslake, in welcher es nach Wertheim in nicht unbeträchtlicher Menge fertig gebildet enthalten ist, neben Ammoniak erhalten wird. Auch in *Chenopodium Vulvaria* existirt nach Dessaignes fertig gebildetes Propylamin neben Ammoniak. Hofmann erhielt es neben Methylamin und anderen Basen aus dem Knochenöl.

Wittstein hat ferner Propylamin in den Blüthen des Birnbaumes (*Pyrus communis*), den Blüthen des Weissdornes (*Crataegus Oxyacantha* und *monogyna*) und in den Blüthen des Vogelbeerbaums (*Sorbus aucuparia*) nachgewiesen, dagegen fand er in den Blüthen des Apfelbaumes (*Pyrus Malus*), in den Kirschblumenkelchen (der sauren- oder Weichsel-Kirsche *Prunus cerasus*) dieses Alkaloid nicht vor; es ist diese Wittsteinsche Entdeckung in neuester Zeit durch Wicke vermittelst quantitativer Bestimmung bewahrheitet worden.

Brand des Spelts, des Waizens und der Gerste liefert bei der Destillation mit ätzenden Alkalien nach Walz gleichfalls Propylamin. Endlich wies es Winckler im Mutterkorn nach.

Salzsaures Propylamin gibt mit salpetrigsaurem Kali eine reichliche Menge von Stickgas und ein entzündliches, mit grüner Flamme brennendes Gas, salpetrigsaures Propyloxyd $C_6 H_7, N O_4$, welches nichts Anderes als der Salpeteräther des Propylalkohols ist.

Salzsaures Propylamin bildet nach Reckenschuss mit Palladiumchlorür ein schön krystallisirtes, im trockenen Zustande nach Häringen riechendes, bei 100° C. schmelzendes Doppelsalz.

Schwefelsaures Propylamin bildet mit schwefelsaurer Thonerde nach Reckenschuss gleichfalls ein Doppelsalz, Propylaminalaun, welcher dem gemeinen Alaun dem Ansehen nach gleich ist, süsslich zusammenziehend schmeckt, und penetrant nach Häringen riecht. Formel desselben: $C_6 H_9 N, S O_3, + Al_2 O_3, 3 S O_3 + 24 H O$.

Valeramin.

Synonym: Amylamin, Amyliak.

Entdecker; Wurtz 1849.

Formel: $C_{10} H_{13} N = C_{10} H_{10}, N H_3$. In 100 Theilen:

10 At.	Kohlenstoff	750	60	68,96
13 „	Wasserstoff	162,5	13	14,95
1 „	Stickstoff	175	14	16,09
1 „	Valeramin =	1087,5	87	100,00

Bildung: Cyansaures Amyloxyd, erhalten durch Destillation von amylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali, erleidet durch kaustisches Kali, besonders bei Einwirkung von Wärme, leicht Zersetzung, und es entsteht neber kohlensaurem Kali eine neue flüchtige Basis, Valeramin, welche beim Kochen der Flüssigkeit überdestillirt. Man findet sie in der Vorlage in den mit übergegangenen und später verdichteten Wasserdämpfen gelöst. Desgleichen haben Brazier und Gossleth bei Untersuchungen, die Capronsäure betreffend, eine ziemlich beträchtliche Menge Valeramin als Neben-Product erhalten.

Das reine Valeramin ist flüssig, stark ammoniakalisch riechend, brennend, zugleich bitter schmeckend und in Wasser löslich; es siedet bei 95°, und seine Eigenschwere ist bei 18° 0,7503. Seine Lösung fällt Kupfersalze, und überschüssiges Fällungsmittel löst den Niederschlag zu einer lichtblauen Flüssigkeit auf, doch geschieht dieses schwieriger, als vom Aethylamin, Methylamin und Ammoniak. Das Valeramin fällt auch salpetersaures Silberoxyd, der Niederschlag ist fahl, braun, am Boden des Gefäfses harzartig lagernd, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels sich entfärbend, und vollständig in demselben löslich. Auch das Chlorsilber ist im Valeramin lös-

lich, doch erfolgt die Lösung schwieriger, als es vom Ammoniak geschieht; überhaupt fällt Valeramin fast alle Metallsalze, nur essigsaures Bleioxyd gibt mit demselben keinen Niederschlag.

Das neutrale salzsaure Valeramin erhält man durch directe Verbindung von wässerigem Valeramin mit Salzsäure und durch Verdampfen dieser Lösung in weissen, etwas fettig anzufühlenden, an der Luft nicht zerfliesslichen, in Wasser ziemlich leicht und auch in Alkohol löslichen Schuppen. Formel desselben nach Wurtz: H Cl, $C_{10} H_{13} N$. Salzsaures Valeramin zeigt nach Hofmann gegen salpetrigsaure Salze dasselbe Verhalten, wie das Aethylamin, es erzeugt sich salpetrigsaures Amyloxyd, welches mit einer anderen, an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren Substanz gemischt ist.

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Valeramin fällt auf Zusatz von Alkohol ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Doppelsalz nieder. Durch nochmaliges Lösen in siedendem Wasser erhält man es beim Erkalten in schönen, goldgelben Schuppen, deren Formel H Cl, $C_{10} H_{13} N$, Pt Cl_2 ist (Wurtz).

Bromwasserstoffsaures Valeramin ist ein in Wasser und Alkohol sehr, in Aether wenig lösliches Salz.

Diamylamin.

Entdecker: Hofmann unter Mitwirkung von William und Alfred Bernett 1851.

Bildung und Darstellung: Ein Gemenge von Amylamin (Valeramin) und Bromamyl bildet in der Kälte langsam, bei 100° rasch eine schöne, weisse Krystallmasse vom bromwasserstoffsaurem Diamylamin. Man erhält aus diesem Salz leicht durch Zersetzen mit Kalk das reine Alkaloid.

Das Diamylamin bildet ein leichtes, eigenthümlich aromatisch, nicht unangenehm, dem Valeramin ähnlich riechendes, stark brennend schmeckendes Oel, welches bei 170° siedet und, wenngleich in Wasser nur spärlich löslich, dennoch demselben alkalische Reaction mittheilt.

Es bildet mit Säuren in kaltem Wasser ziemlich unlösliche, aus siedendem Wasser umkrystallisirbare Salze, namentlich ist das salzsaure Salz in kaltem Wasser fast unlöslich. Mit Platinchlorid gibt es ein schönes, in Wasser ziemlich lösliches Doppelsalz, dessen Formel nach Hofmann $C_{20} H_{23} N$, H Cl, Pt Cl_2 ist.

Triamylamin.

Entdecker: Die bei dem Diamylamin bereits genannten drei Chemiker.

Bildung: Ganz so, wie aus dem Amylamin das Diamylamin, entsteht aus dem Diamylamin das Triamylamin.

Vollkommen rein erhält man diese neue Basis bei der Destillation des Tetramylammoniumoxydhydrates. (S. folgende Seite.)

Das Triamylamin gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Diamylamin, es siedet bei 257°.

Das salzsaure Salz desselben ist eine perlmutterglänzende Krystallmasse, das Platindoppelsalz bildet eine zähe, nach und nach krystallinisch erstarrende Masse; die Formel des letzteren ist nach Hofmann: $C_{30} H_{33} N, H Cl, Pt Cl_2$.

Eine Mischung von Triamylamin und Jodamyl bildet nach 3—4 tägigem Stehen eine feste, fettartige Krystallmasse von Tetramylammoniumjodid. Bei der Destillation dieser Masse erhält man zuerst das überschüssige Jodamyl im freien Zustande, dann scheidet zugesetztes Kali Ammoniak, so wie auch die anderen Amylbasen aus, und das Tetramylammoniumjodid bedeckt zur grössten Menge den Boden des Gefässes als eine Oelschicht, welche beim Erkalten stearinartig erstarrt. Theilweise erhält man es auch beim Erkalten der Auflösung in fettartigen Blättchen.

Das Tetramylammoniumjodid, ein in Wasser wenig löslicher Körper, gibt beim Sieden mit Silberoxyd eine alkalische, ausserordentlich bittere Lösung von Tetramylammoniumoxydhydrat. Wenn man eine mässig concentrirte Lösung dieser Basis einige Zeit lang in einem gegen Kohlensäure geschützten Gefässe stehen lässt, so schiessen daraus prächtige, wohlgebildete, häufig einen Zoll lange und dicke, nur wenig zerfliessliche, langsam Kohlensäure anziehende Krystalle an, welche Tetramylammoniumoxydhydrat in Verbindung mit einer gewissen Menge Krystallwasser sind. Bei höherer Temperatur zersetzt sich diese Basis in einen brennbaren Kohlenwasserstoff (Amylen??) und, wie schon oben bemerkt, in Triamylamin.

Das schwefelsaure Salz des Tetramylammoniumoxydhydrates bildet lange, haarartige Fäden, das salpetersaure Salz Nadeln, das salzsaure Salz palmzweigartige Blätter, das kleesaure Salz wohl ausgebildete Platten, beide letzteren Salze sind zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz bildet einen blassgelben, käsigen Niederschlag, dessen Formel Hofmann auf $C_{40} H_{44} N Cl, Pt Cl_2$ feststellt.

Diphenin.

Entdecker: Laurent und Gerhardt 1850.

Formel: $C_{24} H_{12} N_4$. In 100 Theilen:

24 At.	Kohlenstoff	1800	144	67,92
12 „	Wasserstoff	150	12	5,66
4 „	Stickstoff	700	56	26,42
1 „	Diphenin =	2650	212	100,00

Enthält 2 Atome Stickstoff mehr, als das Benzidin.

Wenn man Binitroazobenzid mit Alkohol und Schwefel-Ammonium übergiesst, kocht, den Alkohol zum Theil verjagt, mit

Wasser verdünnt und mit Salzsäure übersättigt, so fällt auf Zusatz von Ammoniak aus der warmen, filtrirten Lösung das Alkaloid im krystallisirten Zustand nieder. Man krystallisirt es aus Aether um. Auch lässt es sich durch Uebergiessen mit Schwefelsäure reinigen; es entsteht ein in kaltem Wasser unlösliches schwefelsaures Salz, welches man mit Wasser und Alkohol abwäscht, und endlich durch Kochen in mit Salzsäure versetztem Wasser löst. Man fällt es aus dieser Lösung durch Ammoniak.

Das Diphenin besitzt gelbe Farbe, löst sich mit rother Farbe in Salpetersäure und Salzsäure, und die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid einen schön karminrothen Niederschlag. Formel dieses Doppelsalzes nach Laurent und Gerhardt: $C_{24} H_{12} N_4$, 2 H Cl, 2 Pt Cl_2 ist demgemäss eine saure Verbindung.

Sparteïn.

Entdecker: Stenhouse 1851.

Vorkommen: Im *Spartium Scoparium* Linn. (*Cytisus Scoparius* Linck).

Formel desselben: $C_{15} H_{13}$ N.

			In	100 Theilen:
15 At.	Kohlenstoff	1125,0	90	76,91
13 „	Wasserstoff	162,5	13	11,10
1 „	Stickstoff	175	14	11,99
1 „	Sparteïn =	1462,5	117	100,00

Die saure Mutterlauge des rohen Scoparins, eines in der genannten Pflanze vorkommenden Farbstoffes, welcher sich im Allgemeinen in seinen Eigenschaften den schwachen Säuren annähert, wird durch Verdampfen concentrirt, und mit einem grossen Ueberschusse von Soda in einem geräumigen Destillir-Apparat gekocht. Man erhitzt anfangs mässig, um das Uebersteigen zu verhüten, verstärkt das Feuer nach und nach, und erhält die Flüssigkeit unter Nachgiessen von Wasser fortwährend im Sieden. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und wiederholt rectificirt; es destillirt zuerst Ammoniak, später auch Spartein als ein farbloses, schweres, sich zu Boden senkendes Oel über. Das anhängende Ammoniak ist leicht durch Waschen mit Wasser, in welchem sich Spartein nur wenig löst, zu entfernen.

Das Spartein bildet ein dickflüssiges, farbloses Oel, welches sich, der Luft ausgesetzt, schon nach einigen Tagen bräunt; es ist schwerer als Wasser, von einem schwachen Geruch und von einem ausnehmend bittern Geschmack. Im frisch destillirten Zustand ist es völlig durchsichtig, opalisirt aber in Berührung mit Wasser schon

nach einigen Stunden. Es reagirt stark alkalisch, und neutralisirt die Säuren vollständig, sein Kochpunkt liegt ungewöhnlich hoch, bei 288° C.

Salzsaures und salpetersaures Spartein sind sehr löslich in Wasser, und äusserst schwer krystallisirbar.

Pikrinsaures Spartein fällt beim allmähligen Versetzen einer in der Kälte gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Weingeist, welche zum Kochen erhitzt ist, mit einer heissen, weingeistigen Lösung von Spartein als ein gelber, milchiger Niederschlag zu Boden, welcher beim Zusatz einer hinreichenden Quantität von Säure voluminöse, krystallinische Beschaffenheit annimmt. Beim Erkalten einer siedenden, alkoholischen Lösung bildet dieses Salz lange, glänzende, oft 1 — 2 Zoll lange, luftbeständige, sehr brüchige Nadeln, welche in kaltem, wie in heissem Wasser und Weingeist nur schwierig löslich sind.

Sparteinplatinchlorid scheidet sich beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Spartein mit Platinchlorid als ein gelber, in kaltem Wasser und Weingeist beinahe unlöslicher Niederschlag aus. Aus einer salzsauren Lösung krystallisirt, bildet dieses Doppelsalz rectanguläre Prismen mit triangulären Flächen an beiden Seiten von ansehnlicher Grösse und beträchtlichem Glanze. Formel dieses Doppelsalzes nach Stenhouse: $C_{15} H_{13} N, Cl H + Pt Cl_2 + 2 H O$.

Auch mit dem Quecksilberchlorid bildet das Spartein eine Doppel-Verbindung, welche aus einer salzsauren Lösung in ansehnlichen rhombischen Prismen von starkem Glanze anschiesst, und in Wasser und in Alkohol beinahe unlöslich ist. Formel nach Anderson: $C_{15} H_{13} N, Cl H, Hg Cl$.

Eben so erzeugt das Spartein mit dem Goldchlorid ein Doppelsalz, welches von gelber Farbe und in Wasser und Alkohol schwer löslich ist.

Das Spartein ist ein ziemlich stark wirkendes, narkotisches Gift. Vier Gran desselben tödteten ein starkes, ausgewachsenes Kaninchen, wie denn die narcotischen Eigenschaften der Mutterpflanze desselben von Schafhirten schon längst beobachtet worden sind.

Cumidin.

Entdecker: Nicholson 1848.

Formel: $C_{18} H_{13} N$. In 100 Theilen:

18 At.	Kohlenstoff		1350	108	80,00
13 „	Wasserstoff		162,5	13	9,63
1 „	Stickstoff		175	14	10,37
1 „	Cumidin	=	1687,5	135	100,00

Darstellung: Durch Auflösen des Cumols in rauchender Salpetersäure entsteht unter Erhitzung und reichlicher Entwickelung rother Dämpfe Nitrocumol, welches auf Zusatz von Wasser als schweres Oel zu Boden fällt. Eine alkoholische Lösung dieses Körpers wird zuerst mit Ammoniakgas, dann mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Nach Verlauf einiger Tage hat sich viel Schwefel abgesondert, und der Geruch des Schwefelwasserstoffes ist verschwunden. Man wiederholt dieses Verfahren, und unterwirft die gesättigte Flüssigkeit der Destillation, welche Operation bis zum Verschwinden alles Nitrocumols fortgesetzt wird. Nach Entfernung des Alkohols und Schwefel-Ammoniums durch die letzte Destillation löst man den Rückstand in Chlorwasserstoff, filtrirt von dem Schwefel ab, und verdampft die Lösung bis zur Krystallisation. Eine siedende, wässerige Lösung des auf diese Weise gebildeten chlorwasserstoffsauren Cumidins zerlegt man mit Kali, wobei sich alsbald Cumidin in ölartigen Tropfen ausscheidet. Um die Basis zu reinigen, übersättigt man mit Kleesäure, verdampft zur Trockne, löst in siedendem Alkohol, behandelt mit Blutkohle, zerlegt die farblosen Platten des Oxalates von Neuem mit Kali, und nimmt das als Oelschicht angesammelte Cumidin mit einer Pipette ab, trocknet über Chlorcalcium, destillirt rasch, und erhält auf diese Weise die Basis rein.

Die Bildung des Cumidins erklärt sich, analog der des Anilins und Toluidins aus dem Nitrobenzol und Nitrotoluol, leicht durch folgendes Schema:

$$\underset{\text{Nitrocumol}}{C_{18}H_{11}NO_4} + 6\,HS = \underset{\text{Cumidin.}}{C_{18}H_{13}N} + 4\,HO + 6\,S.$$

Das Cumidin ist ein blassgelbes, das Licht stark brechendes, eigenthümlich riechendes, brennend schmeckendes Oel, welches bei 225° siedet, und ein spec. Gewicht von 0,9526 besitzt. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt es zu einer Masse viereckiger Tafeln, welche sich bei steigender Temperatur schnell wieder verflüchtigen; es ist in Wasser etwas, dagegen in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelwasserstoff und fetten Oelen sehr löslich, reagirt nicht basisch auf Probepapier, documentirt jedoch basische Eigenschaften unter Andern dadurch, dass es aus gelöstem Eisenchlorid Eisenoxydhydrat fällt, Zink- und Thonerdesalze werden jedoch durch dasselbe nicht niedergeschlagen. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das Cumidin langsam, färbt sich, der Luft ausgesetzt, dunkler gelb, und wird endlich dunkelroth, Fichtenholz färbt es, gleich dem Anilin und Toluidin, intensiv gelb, dagegen zeigt es nicht die schöne Reaction des Anilins auf unterchlorigsauren Kalk.

Das Cumidin bildet mit den Säuren krystallinische, farblose, in Wasser lösliche, in Alkohol noch löslichere Salze, welche, im feuchten

Zustande der Luft ausgesetzt, sich röthen, wasserfrei, wie die Anilinsalze sind, und saure Reaction zeigen.

Das schwefelsaure Cumidin ist ein nur wenig in Wasser, leichter in Alkohol lösliches, geruchloses, aber unangenehm bitter schmeckendes Salz. Bei 100° wird der Geruch der Basis bemerkbar, und das Salz nimmt röthliche Färbung an.

Salpetersaures Cumidin bildet lange, bei Anwendung von nicht zu conc. Säure farblose, in Wasser und Alkohol lösliche, bei 100° nicht zersetzbare Nadeln.

Salzsaures Cumidin erscheint in grossen, gut ausgebildeten, farblosen und geruchlosen Prismen, welche bei 100° sich nicht verändern, aber bei hoher Temperatur schmelzbar und sublimirbar sind.

Das Platindoppelsalz des Cumidins bildet lange, gelbe, durch siedendes Wasser zerlegbare, bei 100° dunkler werdende, bei hoher Temperatur unter Zurücklassung von metallischem Platin und unter Entwickelung von salzsaurem Cumidin zerstörbare Nadeln.

Auch mit Silbersalpeter und Palladiumchlorid bildet das Cumidin Doppelverbindungen, die letztere ist dem äusseren Ansehen nach nicht von der Platinverbindung zu unterscheiden.

Bromwasserstoffsaures, jodwasserstoffsaures, fluorwasserstoffsaures, phosphorsaures, kleesaures, essigsaures und weinsteinsaures Cumidin krystallisiren mit Leichtigkeit. Mit der Kleesäure bildet die Basis ein neutrales und ein saures Salz, doch gelang Nicholson die Trennung beider nicht vollständig.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in Cumidindampf in Cyankalium. Trockene Chromsäure wirkt zwar energisch auf Cumidin, es entsteht Erhitzung, aber nicht Entzündung, wie beim Anilin. Brom reagirt gleichfalls heftig auf Cumidin, es wird Wärme frei, und unter Festwerden der Masse entsteht ein weisser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether löslicher Körper, Tribromocumidin, zu gleicher Zeit entwickelt sich Bromwasserstoffsäure.

Nitromesidin.

Synonym: Nitromesitilidin früher.

Entdecker: Maule 1849.

Bildung desselben. Behandelt man Cumol mit Salpetersäure, so entstehen zwei neue Körper, Nitrocumol und Dinitrocumol, welche beide durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in basische Verbindungen umgestaltet werden. Nitrocumol gibt, wie wir dieses so eben beschrieben, Cumidin, während Dinitrocumol in das von Cahours unlängst beschriebene Nitrocumidin umgestaltet wird.

Darstellung: Ueberlässt man eine weingeistige Lösung von Dinitrocumol der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, so wird die Flüs-

sigkeit dunkler gefärbt, und unter Absatz von Schwefel verschwindet der Geruch des Schwefelwasserstoffes. Auf Zusatz von Salzsäure schlägt sich abermals Schwefel nieder, und man erhält nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, welche, mit Kali oder Ammoniak versetzt, unreines Nitromesidin als einen reichlichen gelben Niederschlag gibt.

Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Kali, wobei anhängender Schwefel abgesondert wird, und zuletzt durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus einer Lösung in Alkohol erhält man reines Nitromesidin.

Formel: $C_{18} H_{12} N_2 O_4$. In 100 Theilen:

18 At.	Kohlenstoff	1350	108	60,00
12 „	Wasserstoff	150	12	6,67
2 „	Stickstoff	350	28	15,55
4 „	Sauerstoff	400	32	17,78
1 „	Nitromesidin =	2250	180	100,00

Das Nitromesidin bildet lange, goldgelbe, nadelförmige Krystalle, welche unter 100° schmelzbar, bei 100° ohne Zersetzung flüchtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht löslich in Wasser sind. Der Dampf des Nitromesidins brennt mit blauer Flamme, seine Lösungen sind neutral und von einem unangenehmen bitteren Geschmack. Das Nitromesidin, wenn schon sich leicht in Säuren lösend, und mit denselben krystallinische Salze bildend, besitzt doch im Allgemeinen nur schwache basische Eigenschaften, seine Salze zeigen saure Reaction, lösen sich in Alkohol und erleiden schon durch blosse Berührung mit Wasser Zersetzung.

Salzsaures Nitromesidin, erhalten durch directe Verbindung, ist ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, durch Wasser zersetzbares Salz. Formel desselben nach Maule $C_{18} H_{12} N_2 O_4$, H Cl.

Das Platindoppelsalz, dargestellt auf die gewöhnliche Weise, bildet gelbe Krystalle und hat die Formel: $C_{18} H_{12} N_2 O_4$ H Cl, Pt Cl_2.

Schwefelsaures Nitromesidin bildet weisse, seidenglänzende, gleichfalls leicht durch Wasser zersetzbare Krystalle.

Salpetersaures Nitromesidin wird beim Verdampfen einer Lösung, welche etwas freie Salpetersäure enthält, leicht unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Zurücklassung einer rothen öligen Substanz zersetzt.

Dreibasisches phosphorsaures Nitromesidin bildet blätterige, schön orangegelbe Krystalle, welche durch Wasser nicht zersetzbar sind. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phosphorsäure erhält man saures phosphorsaures Nitromesidin.

Chlor und Brom reagiren heftig auf Nitromesidin, doch sind die hiebei entstehenden Verbindungen, wegen der geringen Menge

der zu Gebote stehenden Substanz nicht weiter untersucht worden.

Nicotin.

Von Vauquelin unter Mitwirkung von Robiquet und Warden 1809 im unreinen, von Reimann und Posselt 1828 im reinen Zustande dargestellt.

Formel von Barral und Ortigosa nach der Analyse der Platinverbindungen: $C_{10} H_8 N$. In 100 Theilen:

10 At.	Kohlenstoff	750	60	73,04
8 „	Wasserstoff	100	8	9,72
1 „	Stickstoff	175	14	17,24
1 „	Nicotin =	1025	82	

Formel nach Melsens: $C_{10} H_7 N$. In 100 Theilen:

10 At.	Kohlenstoff	750,0	60	74,07
7 „	Wasserstoff	87,5	7	8,64
1 „	Stickstoff	175,0	14	17,29
1 „	Nicotin =	1012,5	81	100,00

$= C_{10} H_4, N H_3$ (Wurtz).

Die Formel von Melsens ist allerdings besser mit den gefundenen Resultaten übereinstimmend, doch ist es niemals unberücksichtigt zu lassen, dass das reine Nicotin sehr schwierig darzustellen ist. Die Melsens'sche Formel zeigt ferner eine interessante Relation zwischen dem Nicotin und dem Anilin, das Nicotin enthält nach derselben 2 Aequivalente Kohlenstoff weniger, als das Anilin. Es wäre von höchstem Interesse, das Nicotin auf künstlichem Wege durch Oxydation des Anilins darzustellen. Es ist Thatsache, dass letzteres bei Einwirkung oxydirender Körper seinen charakteristischen Geruch verliert, und man statt desselben deutlich den Geruch des Nicotins wahrnimmt, obschon diese physiologische Wahrnehmung keineswegs für einen vollständigen Beweis der Umwandlung des Anilins in Nicotin gelten kann.

Das Nicotin findet sich, an eine oder mehrere Säuren (vielleicht an Aepfelsäure und Citronensäure?) gebunden, in der Gattung *Nicotiana*, und zwar namentlich in N. *Tabacum*, *macrophylla*, *rustica* und *glutinosa* nicht nur im Kraute, sondern auch in anderen Theilen der Pflanze, als in dem Samen, der Wurzel u. s. w. Melsens wies in dem Tabaksrauch, welcher schon früher unvollständig von Unverdorben, vollständiger, obschon mit gänzlicher Uebergehung des Nicotins, von Zeise analysirt war, eine nicht unbeträchtliche Menge Nicotin dadurch nach, dass er den Rauch gelber, fettig aussehender, roher, virginischer Tabaksblätter, wie dieselben zur Fabrication des stärksten Tabaks dienen, durch eine, Schwefelsäurehaltiges Wasser enthaltende Flasche leitete. Eben so spricht

der genannte Chemiker die Vermuthung aus, dass Nicotin bei unvollkommener Verbrennung und theilweiser Destillation des Tabaks in einer Pfeife aus gewissen stickstoffhaltigen Materien oder einer der Anthranilsäure entsprechenden Säure gebildet werde. Melsens will auf diese Weise sogar 30 Gramm Nicotin aus 4,5 Kilogramm Tabak dargestellt haben, während Barral aus 20 Kilogramm auf gewöhnliche Weise nur 16 Gramm erhalten konnte. Der Gehalt des Tabakes an Nicotin lässt sich nach einer Angabe von Schlösing mit Sicherheit und Genauigkeit auf folgende Weise bestimmen.

In einem sogenannten Apparate zu ununterbrochener Destillation erschöpft man 10 Gramm Tabak mit ammoniakhaltigem Aether. Sodann kocht man, um das Ammoniak von dem Aether zu entfernen, giesst die ätherische Lösung ab, lässt den Aether verdunsten, neutralisirt den Rückstand genau mit Schwefelsäure, und berechnet aus der Quantität der letzteren den Gehalt an Nicotin. Schlösing fand auf diese Weise in 100 Theilen trockenen Tabaks

von Lot 7,96%
von Garonne 7,34%
aus Virginien 6,87%
„ Kentucky 6,09%
„ Pas de Calais 4,94%
„ dem Elsass 3,21%
„ Maryland 2,29%
„ Havanna weniger als 2% Nicotin.

Darstellung nach Ortigosa: Man zieht Tabaksstaub, welchen man mit Leicktigkeit aus Tabaksfabriken in grösserer Menge erhalten kann, 24 Stunden mit Wasser, welchem etwas Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt ist, kalt oder besser bei der Digestionswärme aus, und verdampft die durch Auspressen erhaltene Flüssigkeit zur Syrups-Consistanz. Der dunkelbraune, sehr scharf schmeckende Rückstand wird mit 1/6 seines Volumens concentrirter Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei man dem Inhalte der Retorte bisweilen ein wenig Wasser, sowie die Destillation bei eingetretener Concentration der Flüssigkeit etwas schwieriger geworden ist, hinzufügt. Das Nicotin- und Ammoniakhaltige Destillat wird hierauf mit Schwefelsäure oder besser mit Kleesäure, da die erst genannte Säure leichter zersetzend einwirkt, gesättigt, und bis zur Trockene verdampft. Das auf diese Weise erhaltene unreine Salz (kleesaures Nicotin + kleesaures Ammoniak), welches braune Farbe und krystallinische Beschaffenheit zeigt, wird mit absolutem Weingeist gekocht, wobei kleesaures Nicotin gelöst wird, kleesaures Ammoniak aber auf dem Filter zurück bleibt. Die alkoholische Lösung des klee-

sauren Nicotins wird verdampft, und der syrupdicke Rückstand in einem gut verschliessbaren Gefässe durch Kalilauge zersetzt. Die Masse schüttelt man hierauf mit Aether, welcher bei wiederholter Behandlung alles Nicotin löst, und die ätherische Lösung wird sodann in einer Retorte im Wasserbade destillirt. Zuerst geht reiner Aether, dann Aether und Wasser mit Spuren von Nicotin, endlich Nicotin als farbloses, durchsichtiges, später gelb werdendes Oel über. Das auf diese Weise dargestellte Präparat ist jedoch nicht ganz rein, sondern enthält nach Ortigosa noch Wasser nnd Alkohol. Posselt und Reimann haben jedoch dieses Product als reines Nicotin betrachtet und beschrieben.

Darstellung nach Barral: Getrocknete und zerschnittene Elsasser Tabaksblätter werden mehrmals, um ihre Schärfe gänzlich zu erschöpfen, drei Tage lang mit Wasser digerirt, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, und ausgepresst. Sämmtliche Flüssigkeiten werden sodann bis zur Hälfte verdampft, über Kalk destillirt, und das Destillat zur Entziehung des Nicotins mit Aether geschüttelt. Die braun gefärbte ätherische Lösung des Nicotins wird verdunstet, und der Rückstand 14 Tage hindurch bei einer, nach und nach bis zu 140° gesteigerten Wärme enthalten. Auf diese Weise entfernt man Wasser und Aether von dem Nicotin. Das dergestalt concentrirte Nicotin ist zuletzt, um es vollkommen rein zu erhalten, über gebrannten Kalk in einem Strome von Wasserstoffgas oder kohlensaurem Gas, welche theilweise die Destillation beschleunigen, theilweise den zersetzenden Einfluss der Atmosphäre verhindern, im Oelbade bei 190° zu rectificiren.

Darstellung nach Schlösing: Wässeriges Tabaksextract wird mit Alkohol ausgezogen, und die alkoholische Lösung nach dem Decantiren verdunstet. Aus der rückständigen Masse wird durch Kali das Nicotin ausgeschieden, letzteres hierauf in Aether gelöst, und sodann aus der ätherischen Lösung, welche nebst Nicotin noch fremdartige Körper enthält, vermittelst Kleesäure kleesaures Nicotin gefällt. Der Niederschlag wird durch Auswaschen und Schütteln mit Aether gereinigt, mit Kali wiederum zersetzt, das ausgeschiedene Nicotin in Aether gelöst, und der Aether überdestillirt. Der gefärbte Rückstand ist unreines, Wasser, Aether und Ammoniak haltendes Nicotin. Dasselbe wird einen Tag hindurch in einer Temperatur von 140° in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas erhalten, und endlich bei 186° überdestillirt. Guter Tabak liefert nach der Methode von Schlösing 5—6 Procent Nicotin.

Darstellung nach Reimann und Posselt: Tabaksblätter werden mit Wasser, welchem $1/_{12}$ des Gewichtes der Blätter Aetzkali

zugesetzt ist, destillirt, und diese Operation bis zur Erschöpfung der Blätter, so lange sie noch scharf schmecken, wiederholt. Das Destillat ist mit Schwefelsäure oder, wie schon bemerkt, besser mit Kleesäure zu neutralisiren, und das fast bis zur Trockene verdampfte Nicotinsalz mit absolutem Alkohol, wobei schwefelsaures Ammoniak als ein völlig reines, weisses Salz zurückbleibt, auszuziehen. Die alkoholische Lösung des schwefelsauren oder kleesauren Nicotins ist weiter nach Ortigosa's Methode zu zerlegen.

Vauquelins Methode, sein unreines Nicotin, welches er mit dem Namen *principe acre particulier* belegte, darzustellen, kann nur geschichtliches Interesse gewähren.

Das Nicotin bildet eine farblose, ziemlich bewegliche, durchsichtige, nach Laurent das polarisirte Licht nach Links brechende Flüssigkeit, welche einen starken, besonders beim Erwärmen hervortretenden Geruch nach Tabak und einen scharfen, brennenden, lang anhaltenden Geschmack besitzt. Der Geruch des Nicotins ist nach einigen Angaben, wenn das Alkaloid rein ist, nur schwach, bei einem Ammoniakgehalt aber stark nach Tabak. Es bewirkt auf Papier einen nach kurzer Zeit wieder verschwindenden Fettfleck, und sein Siedepunkt wird von Ortigosa auf 100, von Reimann, Posselt und Barral auf 246 oder 250 gesetzt. Bei —10° ist das Nicotin noch nicht erstarrbar, nach Henry und Boutron-Charlard schiesst es im *vacuo* in kleinen, sehr leicht zerfliesslichen Krystallblättchen an. Erhitzt man Nicotin auf einem Platinblech über der Spirituslampe, so stösst es, unter Zurücklassung einer, in der Glühhitze vollständig abbrennenden Kohle, leicht entzündliche, Russ absetzende Dämpfe aus. Nach Reimann und Posselt vermischt es sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, nach Ortigosa gibt es, mit der Hälfte oder auch weniger Wasser vermischt, eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von mehr Wasser trübe, durch Alkohol aber wiederum hell wird. Auch mit ätherischen und fetten Oelen ist es mischbar, und sein spec. Gewicht beträgt nach O. Henry und Boutron-Charlard 1,048. Das Nicotin äussert auf den thierischen Organismus sehr heftige Wirkung, ein Vierteltropfen desselben tödtet ein Kaninchen, ein Tropfen einen Hund. Erweiterung der Pupille bewirkt es nicht, dagegen brachte es bei einer Katze, welcher $^1/_{10}$ Gran desselben ins Auge gestrichen wurde, starke Convulsionen, Schäumen vor dem Munde, rascheres, röchelndes Athmen, schnelleren Herzschlag und Lähmung der hinteren Extremitäten hervor. Sämmtliche Zufälle waren jedoch nach Verlauf einer Stunde verschwunden. Wenn das Nicotin in einer Retorte bis zum Kochen erhitzt wird, so stösst es bei 100° einen

weissen Rauch aus, kommt hierauf ins Sieden, und destillirt theilweise unzersetzt über, theilweise aber wird es unter Zurücklassung eines braunen, harzigen Rückstandes, welcher in Alkohol löslich, und aus dieser Lösung durch Wasser fällbar ist, zerstört, mit Wasser dagegen kann es leicht und vollständig überdestillirt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltenem Zutritt der Luft erleidet das Nicotin zwar keine Zersetzung, kann jedoch Luft hinzutreten, so wird es dunkler, später braun, und verdickt sich unter partieller Zersetzung und Bildung einer harzähnlichen Substanz. Salpetersäure wirkt energisch und vollständig zersetzend auf Nicotin, erwärmt man die beiden genannten Körper sehr vorsichtig mit einander, so erfolgt starke Entwickelung rother Dämpfe, übersättigt man sodann mit Kali, so erhält man eine flüchtige Basis, nach Anderson wahrscheinlich Aethylamin. Eben so wird das Nicotin nach Reimann und Posselt durch Schwefelsäure beim Erhitzen vollständig zerstört, ein Gleiches erfolgt, wenn es mit trockenem Kalihydrat in Berührung gebracht wird. Jodtinctur bewirkt in den wässerigen Lösungen des Nicotins gelblichrothe Trübung. Das Nicotin zeigt in der wässerigen Lösung stark alkalische Reaction, bläut geröthetes Lackmuspapier und bräunt vorübergehend Curcumapapier, es verbindet sich mit Säuren, und neutralisirt dieselben vollständig. Die Salze desselben sind meistens in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, theilweise gar nicht, theilweise schwierig krystallisirbar, geruchlos, aber stark und brennend nach Taback schmeckend. Die Lösungen der Nicotinsalze können nicht ohne Zersetzung verdunstet werden, und Alkalien scheiden aus denselben Nicotin. Aus den wässerigen Nicotinlösungen fällt Chlorplatin einen weisslichgelben, Sublimatlösung einen weissen, flockigen, in Wasser und Aether unlöslichen, in Aether schwer löslichen, in Salmiak und Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, welcher schon bei einer Temperatur, die noch unter dem Siedepunkte des Wassers liegt, unter theilweiser Zersetzung schmilzt und gelblich wird. Letztere Verbindung hat nach Ortigosa folgende Formel: $C_{10} H_8 N Cl_2 Hg$.

In 100 Theilen:

C	27,64
H	3,64
N	6,45
Cl	16,13
Hg	46,14
	100,00

Bödecker der Jüngere beschreibt ein anderes, von dieser Ortigosa'schen Verbindung verschiedenes Nicotin-Quecksilberchlo-

rid, welches er durch Vermischen einer salzsauren Nicotinlösung mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung nach tagelanger Ruhe erhielt. Es bildet klare, farblose, blassgelbliche, bisweilen zolllange, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Krystalle, etwas freie Säure befördert die Löslichkeit derselben. Die Formel dieser Verbindung ist nach Bödecker: $\overset{+}{\mathrm{Nic}} + 3\,\mathrm{Hg\,Cl}$.

Löst man Nicotin in verdünnter Jodwasserstoffsäure, und versetzt mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure, so erhält man kleine, gelbliche Prismen von Nicotinjodid-Quecksilberjodid, welche in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig löslich sind. Formel derselben nach Bödecker: $\overset{+}{\mathrm{Nic}}\,\mathrm{J} + \mathrm{Hg\,J}$.

Vermischt man eine neutrale Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure mit einem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid, so erhält man nach Bödecker Nicotin-Quecksilberchlorid-Cyanid in farblosen, büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Prismen, welche in kaltem und heissem Wasser, so wie in Alkohol leicht und ohne Zersetzung löslich sind, und mit Salzsäure Blausäure entwickeln. Auch mit den Chloriden des Zinns und Eisens bildet das Nicotin nach Barral Doppelsalze. Nach Planta werden die Nicotinsalze gefällt durch

Goldchlorid gelb, flockig, in Salzsäure schwer löslich,
Kaliumquecksilberjodid gelblichweiss, unlöslich in Salzsäure,
Jodtinctur schwach uud kermesbraun,
Picrinsäure flockig und schwefelgelb,
Gallustinctur schwach und weisslich, die Trübung verschwindet auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure, tritt aber auf Eintröpfeln von mehr Säure wiederum hervor,
Salpetersäure bringt eine rosenrothe, durch Zinnchlorür sich nicht verändernde Färbung hervor.

Salzsaures Nicotin. Enthält nach Barral:

In 100 Theilen	
70,26	Nicotin
29,74	Salzsäure
100,00	

Wird durch unmittelbare Verbindung wasserfrei erhalten, wenn man trocknes salzsaures Gas mit wasserfreiem Nicotin unter der Luftpumpe zusammen treten lässt. Es krystallisirt in langen, weissen, an der Luft zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in Aether unlöslichen Fasern, welche flüchtiger als Nicotin sind.

Chlorwasserstoffsaures Nicotin und Chlorplatin. Dieses Doppelsalz wird beim Vermischen einer schwach angesäuerten Lösung des

salzsauren Nicotins mit Chlorplatin nach Verlauf von einigen Stunden, nach Ortigosa's Angabe aber sogleich niedergeschlagen. Es bildet einen röthlich-gelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag; aus einer verdünnten Lösung anschiessend, bildet es ziemlich grosse, schiefe, vierseitige, zum zwei- und eingliedrigen System gehörige Säulen, deren Winkel jedoch wegen der starken Biegung der Flächen nicht messbar waren (Müller). Formel: $C_{10}H_9NCl_3Pt$.

In 100 Theilen	
N	4,90
C	21,02
H	3,12
Cl	36,79
Pt	34,17

War das Nicotin ammoniakhaltig, so bildet sich unter den eben erwähnten Umständen sogleich Platinsalmiak, nach raschem Abfiltriren desselben und ruhigem Stehenlassen der Flüssigkeit, entsteht nach einiger Zeit das bereits beschriebene Doppelsalz.

Wenn man in eine lauwarme, saure Lösung von Platinchlorür nach und nach Nicotin bringt, und für gehörige Abkühlung unter Umrühren, da Erhitzung eintritt, Sorge trägt, so entsteht ein orangefarbenes, krystallinisches Salz; die Mutterlauge gibt nach dem Concentriren und Erkalten ein in rothen, geraden Prismen krystallisirendes Salz.

Die Formel des orangefarbenen Salzes ist nach Raewsky: $C_{10}H_7N$, $2HCl$, $PtCl$; die des rothen Salzes $C_{10}H_7N$, $HCl + PtCl$.

Schwefelsaures Nicotin ist eine unkrystallisirbare, geruchlose, in Alkohol lösliche Masse.

Phosphorsaures Nicotin. Aus der bis zur Syrups-Consistenz eingedampften Flüssigkeit schiessen kleine, blätterige, dem Cholesterin ähnliche Krystalle an.

Essigsaures Nicotin ist nur als eine syrupartige Masse bekannt.

Kleesaures Nicotin bildet ein krystallisirbares, leicht lösliches Salz.

Weinsaures Nicotin schiesst in undeutlichen, leicht löslichen Körnern an.

Wegen der heftigen Wirkung des Nicotins auf den thierischen Organismus kann die Frage, ob dasselbe vorhanden ist oder nicht, bei Statt gehabten Vergiftungen in chemisch-forensischer Beziehung von Wichtigkeit werden, und ist dieses in der Neuzeit bei mehreren sogenannten *causes celebres* bereits geworden. Orfila hat selbst kleine Mengen von Nicotin in dem Verdauungskanal, der Leber und anderen Organen nachgewiesen. Stas hat Nicotin aus der Zunge,

dem Magen, den Magenflüssigkeiten bei der gerichtlichen Untersuchung des mit diesem Körper vergifteten Fougnies dargestellt, ja es ist Stas sogar gelungen, in dem Fussboden des Speisesaales, wo der eben Genannte getödtet war, Nicotin nachzuweisen, obschon man die erwähnten Localitäten mit heissem Wasser, Oel und Seife gereinigt hatte. Orfila zieht die betreffenden Organe mit schwefelsaurem Wasser (4—5 Tropfen Säure auf 80—100 Gramm Wasser) 12 Stunden lang aus, filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade fast bis zur Trockene, behandelt die Masse mit einigen Grammen desselben Wassers, und destillirt aus dem gelösten schwefelsauren Nicotin nach Uebersättigung des Filtrats mit einer Natron- oder Kalilauge des Nicotin in einer Retorte ab, und concentrirt endlich das Destillat im Wasserbade.

Stas zieht statt mit schwefelsaurem Wasser mit Kleesäure aus, und setzt erforderlichen Falles zur Beförderung der Coagulation der organischen Körper Alkohol hinzu, während Orfila denselben Zweck durch Abdampfen erreicht.

Das Nicotin zeigt in mannichfaltiger Beziehung gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten, wie das Ammoniak, namentlich gegen Quecksilberchlorid, essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür und Zinnchlorid, Zinksalze, essigsaures Kupferoxyd u. s. w. Auch gegen Platinchlorid ist das Verhalten ähnlich, nur löst sich der Nicotinniederschlag in mehr Wasser auf. Nachfolgende Reactionen lassen jedoch eine wässerige Lösung des Nicotins von einer solchen des Ammoniaks unterscheiden. In Goldchlorid erzeugt das Nicotin einen gelbrothen, im Ueberschuss des Nicotins leicht löslichen Niederschlag, in Kobaltchlorid entsteht ein blauer, bald grün werdender, im Ueberschuss des Nicotins unlöslicher Niederschlag. Jodwasser fällt, gleich dem Platinchlorid, das Nicotin gelb, aber bei einem Ueberschuss des Letzteren wird die Farbe blassgelb, und beim Erwärmen entsteht Entfärbung, Ammoniak dagegen entfärbt Jodwasser alsbald und ohne Trübung. Gerbesäure erzeugt mit Nicotin einen starken, weissen Niederschlag.

Coniin riecht nach Mäuseurin, ist in Wasser schwer löslich, wird durch Goldchlorid hellgelb gefällt, und durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd nicht getrübt, Eigenschaften, durch welche es sich, dem sonst nahe stehenden Nicotin gegenüber, charakterisirt.

Coniin.

Name von der griech. Bezeichnung des Schierlings (κώνειον), letzteres von κωνάομαι, sich im Kreise drehen, schwindlig werden, wegen der Wirkung der Pflanze.

Synonyme: Cicutin, Schierlingsstoff.

Entdecker: Zuerst von Giesecke 1827 beobachtet, von demselben aber nicht rein erhalten; rein erhalten 1831 von Geiger, später von Blyth genauer erforscht.

Formel nach Ortigosa, bestimmt durch Analyse des Platindoppelsalzes: $C_{16} H_{16} N$.

				In 100 Theilen:
16 At.	Kohlenstoff	1200	96	76,19
16 „	Wasserstoff	200	16	12,70
1 „	Stickstoff	175	14	11,11
1 „	Coniin	= 1575	126	100,00

Formel nach Blyth: $C_{17} H_{17} N$.

				In 100 Theilen:
17 At.	Kohlenstoff	1275	102	76,69
17 „	Wasserstoff	212,5	17	12,78
1 „	Stickstoff	175	14	10,53
1 „	Coniin	= 1662,5	133	100,00

Formel nach Wurtz: $C_{16} H_{12}, N H_3$.

Vorkommen: In allen Theilen des Schierlings (*Conium maculatum*) an Pflanzensäure (Aepfelsäure?) gebunden. Die von Peschier angeblich entdeckte, später von Trommsdorff untersuchte Conium- oder Schierlingsäure ist von zweifelhafter Beschaffenheit.

Darstellung: Am leichtesten und in grösster Menge erhält man das Coniin aus dem sogenannten Samen, den Früchten, der genannten Pflanze. Man zerquetscht zu diesem Ende 1 Theil derselben, und unterwirft mit einem Vierteltheil starker Kalilauge und 7—8 Theilen Wasser so lange der Destillation, als das übergehende Wasser noch einen starken Geruch und alkalische Reaction zeigt. Statt 1/4 Kalilauge kann auch ein Gemenge von 1/6 Pottasche und 1/4 Kalkhydrat genommen werden. Das Destillat muss hierauf mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, und bei möglichst gelinder Wärme zur Dicke eines Syrups verdampft werden. Man behandelt den Rückstand sodann, um Lösung des darin enthaltenen schwefelsauren Coniins zu bewirken, mit einer Mischung von 1 Th. Aether und 2 Theilen Alkohol von 90%. Dann destillirt man den Aetherweingeist ab, versetzt den Rückstand mit ein wenig Wasser, und erwärmt denselben bei sehr gelindem Feuer so lange in einer offenen Schale auf dem Wasserbade, bis sämmtliche Alkoholdämpfe vollkommen verflüchtigt sind. Der Rückstand wird dann weiter in einer Retorte etwa mit der Hälfte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, und etwas schnell in einem Bade von Chlorcalcium bei abgekühlter Vorlage bis zur Trockne destillirt.

Das ölartige Coniin muss von der wässerigen Flüssigkeit ab-

gesondert, und die letztere nach dem Zurückgiessen in die Retorte noch einigemal mit etwas Kalihydrat der Destillation unterworfen werden. Geiger erhielt auf diese Weise aus 6 Pf. frischen und 9 Pf. trocknen Schierlingsfrüchten beinahe eine Unze theils fast wasserklaren, theils schwach gelblich gefärbten Coniins. Auf ganz gleiche Weise kann das Coniin aus der frischen, eben in Stengel geschossenen, vor dem Blühen gesammelten Pflanze dargestellt werden. Zum Arzneigebrauche ist das so erhaltene Präparat hinreichend rein. Wenn das Coniin ammoniakhaltig ist, so ist es in einem Schälchen unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure zu stellen und auszupumpen; es wallt auf, Ammoniak entweicht in grossen Blasen, und, wenn die Entwickelung desselben aufgehört hat, muss das Coniin entfernt werden. Von Wassergehalt ist es durch zerkleinertes Chlorcalcium zu befreien. Wenn dasselbe dem Coniin kein Wasser mehr entzieht, so muss abgegossen und in einem vollkommen trocknen Apparate etwas rasch bei abgehaltener Luft in eine kalt gehaltene Vorlage destillirt werden (Geiger). Das Coniin ist in hermetisch verschlossenen Gefässen, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren, aufzubewahren. Nur frischer Schierling enthält unverändertes Coniin; bei dem Trocknen desselben, und eben so, wenn bei der Bereitung des Extractes eine zu hohe Temperatur angewandt wird, gehen die narcotischen Eigenschaften des Krautes verloren. Da das Coniin der wirksame Bestandtheil des Schierlings ist, und die jetzt meist gebräuchlichen Präparate der Pflanze, namentlich aus dem so eben angegebenen Grunde das Extract, wenig oder kein Coniin enthalten möchten, so ist auf alle Fälle die therapeutische Anwendung dieses Alkaloids zweckmässig, und dem Sinne der neueren, rationellen Heilkunde entsprechend.

Das Coniin ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, farblos, durchsichtig, ölähnlich und von einem spec. Gewicht 0,89, nach Blyth 0,878. Sein Geruch ist im höchsten Grade durchdringend, einigermaassen dem Schierling ähnlich, doch auch von demselben verschieden, widerlich stechend, in der Nähe den Kopf sehr einnehmend, zu Thränen reizend, entfernt und in geringer Menge mäuseähnlich, sein Geschmack ist scharf widerlich und dem Taback ähnlich. Das Coniin ist nicht im Stande, Erweiterung der Pupille zu bewirken, und äussert auf den thierischen Organismus schon in äusserst geringen Gaben (zu $^1/_8$—1 Gran) sehr giftige Wirkung. Es erregt Starrkrampf, und wirkt leicht schnell tödtend. Tritt jedoch der Tod nicht ein, so erholen sich die Thiere, mit welchen derartige Versuche angestellt werden, vollkommen. In Wasser löst es sich schwierig, und zeigt die abnorme Eigenschaft, in kaltem Wasser löslicher zu

sein, als in heissem. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Theile Wasser 1 Th. Coniin, und beim Erwärmen trübt sich diese Lösung. Ebenso nimmt das Coniin, selbst bei niedriger Temperatur, 1/4 Wasser auf, und auch diese Lösung trübt sich schon beim Erwärmen in der Hand. Bei — 5° ist es mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Wasser, mischbar, und beim Erwärmen dieser Lösung scheidet sich das Wasser aus. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, bräunt sich die wässerige Lösung, und lässt eine braune, harzähnliche Masse ablagern. Das Coniin löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol auf, auch in Aceton, ätherischen und fetten Oelen ist es löslich, bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Theil Coniin von 6 Theilen Aether aufgenommen. Die alkoholische Lösung des Coniins ist um Vieles löslicher in Wasser, als das reine Alkaloid, und eine Lösung von 1 Th. Coniin in 4 Th. Alkohol wird durch Zusatz von Wasser nicht getrübt. Das Coniin ist flüchtig, und bringt, auf Papier getröpfelt, einen durchscheinenden, bei gelindem Erwärmen vollständig verschwindenden Oelfleck hervor, bei sehr langsamem Verdunsten des Alkaloids entsteht Bräunung. Bei 187° nach Christison, bei 212° nach Ortigosa, bei 150° nach Geiger, bei 168—171° nach Blyth ist das Coniin in verschlossenen Gefässen vollkommen und ohne Zersetzung überdestillirbar, in Verbindung mit Wasser destillirt es um Vieles leichter über. Dieser verschieden angegebene Siedepunkt kann durch das Vorhandensein fremder, verunreinigender Körper in dem Coniin seine Erklärung finden. Ob das Coniin in starker Kälte erstarrt, ist unermittelt. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur nimmt das Coniin, gleich der wässerigen Lösung, an der Luft schnell hellbraune Farbe an, wird nach und nach dunkelbraun und von harzähnlicher Beschaffenheit, obschon eine totale Zersetzung desselben, Umgestaltung in eine schwarze, harzähnliche Masse, auf diese Weise nur langsam erfolgt. Auch in lufthaltigen Gefässen nimmt das Coniin für sich oder mit Wasser während des Destillirens eine ähnliche Färbung unter partieller Zersetzung an, es geschieht dieses jedoch um so weniger, je reiner das Coniin ist, und um so rascher die Destillation betrieben wird. Hierbei entwickelt sich jederzeit Ammoniak. Das aus einer mässig concentrirten Coniinlösung sich absetzende Harz hat die Farbe des Ziegelmehls; aus concentrirten Lösungen niederfallend, bildet es eine schwarze klebrige Masse. Gut ausgewaschen riecht es nicht nach Coniin, brennt mit russiger Flamme, ist wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich. An der Luft erhitzt, verbrennt das Coniin ähnlich wie ein ätherisches Oel mit heller und russender Flamme. Eiweiss wird von Coniin rasch coagulirt, Schwefel löst sich in demselben sehr leicht, auf Phosphor dagegen scheint es nicht einzuwirken. Auf Zusatz von conc. Sal-

petersäure nimmt das Conin schön blutrothe Färbung an, bei vermehrtem Zusatz von Säure kocht die Mischung, entwickelt salpetrige Säure, und die rothe Färbung geht in Orange über. Bei der Destillation von conc. Salpetersäure mit Coniin erhält man Buttersäure, welche überhaupt eins der gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Coniins durch oxydirende Körper ist. Beifolgendes Schema veranschaulicht diese Bildung von Buttersäure.

$$\underset{\text{Coniin.}}{C_{17}\,H_{17}\,N} + O_8 = \underset{\text{Buttersäure.}}{2\,C_8\,H_7\,O_3} + N\,H_3 + C\,O_2.$$

Wenn man Chlorgas in Coniin leitet, so bilden sich weisse, einigermaassen nach Citronen riechende Nebel, die Mischung verdickt und erhitzt sich, nimmt dunkelgrüne, später braune Färbung an, erlangt unter Verbreitung eines eigenthümlichen, in der Nähe zugleich chlorähnlichen Geruches dicke, extractartige Beschaffenheit, und besitzt einen widerlich scharfen, coniin- und zu gleicher Zeit herben, chlorähnlichen Geschmack. Wasser löst diese Masse, und erzeugt damit eine anfänglich trüblich weisse, später braun werdende Lösung. Auf Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron verbreitet sich aus derselben Coniingeruch mit einem terpenthinähnlichen Beigeruch, und es lagert sich ein brauner, harzähnlicher, bitter schmeckender Körper aus derselben ab. Nach Blyth nimmt die Flüssigkeit beim Einleiten von Chlorgas dunkelrothe Färbung an, taucht man die Röhre, um die hoch steigende Temperatur und die damit verbundene, zu heftige Einwirkung zu hindern, in kaltes Wasser, so wird die Flüssigkeit wieder farblos, die Entwickelung der oben erwähnten, weissen Dämpfe hört auf, und der obere Theil der Röhre füllt sich mit einer weissen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen krystallinischen Substanz, welche sehr flüchtig ist. Brom liefert nach Blyth mit Coniin sogleich eine krystallinische Verbindung, und die leichte Entstehung dieser Krystalle gibt ein Mittel an die Hand, annähernd die Reinheit der Destillate des Coniins zu prüfen. Diese Bromverbindung bildet lange, durchsichtige, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 100° schmelzbare Krystalle. Aether, mit welchem sie abgewaschen werden können, löst sie nicht leicht. Jod erzeugt mit dem Coniin alsbald dichte, weisse Nebel, die Mischung nimmt unter Erhitzung blutrothe, bei grösseren Mengen von Jod metallisch schimmernde, dunkel-olivengrüne Färbung an, welche bei durchfallendem Lichte schwarzroth erscheint. Die dick und extractartig gewordene Masse zeigt einen widerlichen Geruch nach Jod und Coniin, und wird von Wasser partiell zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Wenn man nach Blyth eine verdünnte, alkoholische Jodlösung zu einer Lösung von Coniin in Alkohol setzt, so entsteht ein dunkelbrauner, sich zu

einer farblosen Flüssigkeit lösender Niederschlag, und eine der Bromverbindung in der Krystallform ähnliche, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Jodverbindung. Auf Zusatz von Schwefelsäure erhitzt sich das Coniin sehr, und wird purpurroth, später olivengrün gefärbt. Eben so wird es auch durch trockenes Chlorwasserstoffgas anfänglich purpurroth, später tief indigblau gefärbt.

Wässerige Alkalien lösen das Coniin weniger leicht, als Wasser, und bewirken überhaupt keine anderweitigen Veränderungen, als diejenigen, welche das Coniin in wässeriger Lösung für sich durch die Einwirkung der Luft erleidet. Vollkommen wasserfreies Coniin zeigt keine alkalische Reaction, während es selbst bei geringem Wassergehalte stark und bleibend alkalisch reagirt; mit den Dämpfen der Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure bildet es weisse Nebel, und neutralisirt die Säuren vollständig. Geiger hat zwar mehrere Salze des Coniins dargestellt, jedoch sind nur wenige derselben einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Man erhält die Coniinsalze durch unmittelbares Sättigen des Alkaloids mit verdünnten Säuren, und Verdampfen der Lösungen unter der Luftpumpe. Sie krystallisiren, soweit sie überhaupt bekannt sind, nur sehr schwierig und theilweise im luftleeren Raume, sind im wasserfreien Zustande zwar geruchlos, entwickeln jedoch, wenn sie mit Wasser angefeuchtet werden, schwachen Coniingeruch, ihr Geschmack ist im höchsten Grade scharf und widerlich, ihre Wirkung giftig, wenn auch dieses Letztere in einem minder hohen Grade, als bei dem reinen Alkaloid der Fall ist. Demgemäss sind verdünnte Säuren bei schleuniger Anwendung bis zu einem gewissen Grade Gegengift gegen Coniin. In Wasser sind die Coniinsalze sämmtlich nicht nur sehr leicht löslich, sondern sogar an der Luft zerfliesslich, eben so werden sie von Alkohol und Aetherweingeist gelöst, in reinem Aether dagegen sind sie unlöslich. In der Hitze werden sie zerstört, fixe Alkalien entwickeln aus ihnen den charakteristischen, betäubenden Geruch des Coniins. Die wässerige Lösung dieser Salze wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt zersetzt, und nimmt hiebei anfänglich rothe, später violette, endlich dunkelgrüne oder tiefblaue Färbung an. Auf Zusatz von Alkalien verschwindet diese Färbung, und es entwickelt sich der Geruch des Coniins, die Zersetzung ist demgemäss nur partiell. Werden wässerige Lösungen der Coniinsalze unter Zutritt der Luft erwärmt und verdampft, so entsteht eine dunkle Färbung, und es scheiden sich, unter gleichzeitiger Entstehung eines Ammoniaksalzes, braune Flocken ab. Beim Versetzen dieser Verbindung mit einem Alkali werden Coniin, Ammoniak und ein eigenthümlicher Körper abgesondert.

Es möchte dieser Körper ganz derselbe sein, welcher sich bei dem Aussetzen des reinen Coniins, sowie der wässerigen und alkoholischen Lösungen desselben an der Luft erzeugt. Er ist bitter, geruchlos, nicht giftig, anfangs zähe, klebrig und trocknet nur nach und nach zu einer harzartigen, festen, firnissartig glänzenden Masse ein. Er ist ferner schwerer als Wasser, nicht flüchtig, beim Erhitzen wird er unter Ausstossung ammoniakalischer Dämpfe zerstört. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering, doch nimmt derselbe beim Erhitzen damit gelbliche Färbung an, der Körper selbst schwimmt dabei theilweise auf dem Wasser, und nimmt halbflüssige Beschaffenheit an, die wässerige Lösung zeigt bitteren Geschmack und schwach alkalische Reaction. In Weingeist und Aetherweingeist ist diese Substanz leicht löslich, die Lösungen zeigen gleichfalls alkalische Reaction und sehr bitteren Geschmack, reiner Aether dagegen äussert nur sehr geringe Einwirkung, auch wässerige Alkalien bewirken, selbst bei anhaltendem Kochen, weder Lösung noch Veränderung. Verdünnte wässerige Säuren dagegen lösen diesen merkwürdigen Körper mit Leichtigkeit auf, die dunkelbraunen Lösungen zeigen gleichfalls sehr bitteren Geschmack, und durch Alkalien erfolgt Fällung dieses Körpers im unveränderten Zustande. Salpetersäure wirkt verändernd auf denselben ein, und aus der verdünnten Lösung sondern sich harzähnliche Flocken ab. In demselben Masse, als sich diese oben beschriebene Substanz nebst Ammoniak erzeugt, verschwindet nach und nach das Coniin.

Das Coniin ist nach Ortigosa eine starke Basis, und scheint sogar die Ammoniaksalze, unter heftiger Reaction und scheinbarem Kochen, jedoch ohne Erwärmung zu zerlegen. Seine wässerige Lösung wird durch Jodtinctur stark safrangelb, jedoch schnell vorübergehend, getrübt, Chlorplatin, sowie Gerbsäure und Gallustinctur schlagen die Lösung in Flocken nieder. Das Coniin fällt ferner, gleich dem Ammoniak, Zinnoxydul- Quecksilberoxydul-, Eisenoxyd-, Mangan-, Zink-, Blei- und Thonerdesalze, und Kupfervitriol gibt mit dem Coniin einen in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löslichen Niederschlag.

Aus salpetersaurem Silberoxyd wird durch Coniin Silberoxyd gefällt, welches in einem Ueberschuss von Coniin sehr leicht löslich ist. Chlorsilber löst sich in dem Coniin eben so leicht, als in dem Ammoniak, und wird durch Salpetersäure aus dieser Lösung gefällt. Eine geistige Lösung von farblosem Coniin gibt nach Blyth auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen reichlichen, citronengelben Niederschlag, welcher durch directe Verbindung des Coniins mit dem Quecksilberchlorid entsteht, und aus $C_{17} H_{17} N Hg_4 Cl_4$ zusammengesetzt ist. Er ist in Wasser und Aether

gar nicht, in Alkohol nur wenig, dagegen in Salzsäure löslich, erhärtet nach und nach beim Aussetzen an der Luft, giebt bei 82° den Geruch nach Coniin, und schmilzt bei 100° unter Zersetzung. Die Coniinsalze werden gefällt durch:

Goldchlorid hellgelb, Kaliumquecksilberjodid gelblichweiss, in Salzsäure unlöslich, Jodtinctur kermesbraun und durch Pikrinsäure, obschon vorübergehend, schwefelgelb. Wenn in Wasser gelöstes Coniin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde versetzt wird, so lagern sich nach einiger Zeit unter dem Mikroscop erkennbare, sich nach sorgfältigem Waschen beim Erhitzen auf dem Platinblech schwärzende Oktaëder ab.

Was Geiger schon früher über die Coniinsalze gesagt hat, ist in neuerer Zeit durch Blyth bewahrheitet worden. Nur die kleinere Zahl derselben lässt sich gut charakterisiren, einige derselben krystallisiren zwar, sind aber so zerfliesslich, dass sie zur Analyse ungeeignet sind, andere derselben zersetzen sich beim Abdampfen der Lösungen, und hinterlassen gummige Massen.

Salzsaures Coniin. Dieses Salz bildet sich nach Liebig, wenn man zwei Gläser, von denen das eine rauchende Salzsäure, das andere wasserfreies Coniin enthält, neben einander unter die Glocke einer Luftpumpe stellt. Nach einiger Zeit schiessen zusammenhängende, grossblätterige, farblose, an der Luft äusserst rasch zerfliessliche Krystalle an. Beim abermaligen Verdampfen einer Lösung derselben in der Wärme und an der Luft bilden sich abermals blätterige, jedoch braune, partiell zersetzte Krystalle. Die Flüssigkeit wird hierbei erst purpurroth, dann tief indigblau gefärbt. Nach Blyth schiesst das salzsaure Coniin aus einer sehr concentrirten Lösung in langen, weissen, sternförmigen Nadeln an, welche an der Luft augenblicklich zerfliessen.

Chlorwasserstoffsaures Coniin und Chlorplatin. Ein orangegelbes, in Wasser lösliches, dagegen in Alkohol und Aether unlösliches Doppelsalz. Formel: In 100 Theilen:

$$N\,C_{16}\,H_{17}\,Cl_3\,Pt = N_{4,25}\,C_{29,14}\,H_{5,09}\,Cl_{31,90}\,Pt_{29,62}.$$

Nach Blyth erscheint das Platindoppelsalz in grossen, scharlachrothen Krystallen oder in Büscheln von tiefrother Farbe.

Salpetersaures Coniin. Beim Verdampfen der salpetersauren Lösung des Coniins an der Luft, bleibt eine braune, zerfliessliche, mit Nadeln und krystallinischen Körnchen gemischte, extractähnliche Masse zurück. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

Weinsaures Coniin. Die Lösung desselben wird beim freiwilligen

Verdampfen an der Luft trübe, nimmt grünbraune Färbung an, und setzt krystallinische, braune Körner ab.

Essigsaures Coniin zeigt ähnliches Verhalten.

Piperidin.

Entdecker: Rochleder und Wertheim, genauer erforscht 1852 von Cahours.

Formel: $C_{10} H_{11} N$.

				In 100 Theilen:
10 At.	Kohlenstoff	750	60	70,58
11 „	Wasserstoff	137,5	11	12,94
1 „	Stickstoff	175	14	16,48
1 „	Piperidin	1062,5	85	100,00 (Cahours).

Es entsteht diese Basis bei der Destillation von 1 Theil ganz reinem Piperin mit $2^1/_2$—3 Theilen Kalikalk oder Natronkalk. In der abgekühlten Vorlage befindet sich eine wässerige Flüssigkeit zweier, verschiedener Basen und eine Spur eines neutralen, angenehm aromatisch riechenden Körpers. Wenn die Flüssigkeit mit Stückchen von Aetzkali behandelt wird, so sondert sich ein leichter, ölartiger, bei 105—108 vollkommen flüchtiger Körper ab. Es ist dieses die neue, von Cahours Piperidin benannte Basis. Anderson behauptete schon 1850, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Morphium, Codein, Strychnin, Piperin eine flüchtige Basis erhalten zu haben, hält dieselbe mit dem später entdeckten Piperidin für identisch, und glaubt, dass sie sich überhaupt von dem Wertheim'schen Picolin nicht unterscheide.

Das Piperidin zeigt starke alkalische Reaction, bläut das geröthete Lackmuspapier, sättigt die stärksten Säuren vollständig, ist farblos, schmeckt ätzend, riecht ammoniakalisch und zugleich pfefferartig. Mit Wasser ist es in allen Verhältnissen mischbar, es zeigen diese Lösungen sehr deutliche alkalische Eigenschaften, und verhalten sich gegen die meisten Salzlösungen, abgesehen davon, dass sie Zink- und Kupferoxyd nicht lösen, dem Ammoniak ähnlich.

Die Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Kleesäure geben mit dem Piperidin krystallinische Verbindungen. Das salzsaure Salz erzeugt mit Goldchlorid ein aus goldgelben Nadeln bestehendes, krystallinisches Doppelsalz, mit Platinchlorid eine ähnliche, in langen, pomeranzenfarbenen Nadeln anschiessende Verbindung. Das Piperidin dürfte in die Amylenreihe ($C_{10} H_{10}$) gehören, und ein Ammoniak sein, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch $C_{10} H_9$ ersetzt ist.

Anhang zu den sauerstofffreien Basen.

Flavin.

Bei dem Behandeln von Binitrobenzophenon mit Schwefelammonium, Alkohol und Aether scheidet sich diese neue organische Basis, welche nach Chancel als Anilin-Harnstoff betrachtet werden kann, ab. Durch Lösen der gefällten Nadeln in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Wiederholen dieser Operation erhält man die Basis rein.

Die Formel des Flavins ist $C_{13} H_6 N O$. Es bildet schöne, farblose oder blassgelbe Nadeln, welche in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

Das salzsaure Flavin ist ein in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösliches, in länglichen Blättchen anschiessendes Salz. Das Platindoppelsalz bildet ein gelbes Pulver. Obschon das Flavin sauerstoffhaltig ist, so erscheint es doch angemessen, dasselbe als Anhang der sauerstofffreien Basen aufzuführen, da es sich auf ungezwungene Weise den Sauerstoff-Alkaloiden nicht anreihen lässt.

Zweckmässig lassen wir jetzt die Beschreibung der Platinbasen, soweit dieselben überhaupt erforscht sind, als ein für sich abgeschlossenes Ganzes folgen.

Ueber die Platinbasen.

Das Ammoniak bildet mit dem Platinchlorür merkwürdige Verbindungen. Raewsky hat, nach einem später von Chevreul, Dumas und Pelouze als richtig anerkannten Resultat, eine Reihe ähnlicher, basischer Ammoniakverbindungen erhalten, welche einer für sich noch unbekannten Chlorverbindung des Platins, die über dem Platinchlorid stehen soll (???) angeblich entspricht. Die ausführlichste und sicherste Untersuchung sämmtlicher Platinbasen verdanken wir jedoch Gerhardt, und er ordnet dieselben, den Resultaten seiner Forschungen gemäss, nach folgendem einfachem Gesichtspunkt.

Sämmtliche Platinbasen können als Ammoniake betrachtet werden, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Platin vertreten ist. Das Platin tritt in dieser Rolle in zwei polymeren Modificationen, als Pt (Platinosum) und Pt_2 (Platinicum) auf. Als ersteres vertritt dasselbe ein Aeq. Wasserstoff, als letzteres 2 Aeq. desselben. Man kann die durch derartige Vertretung entstehenden platinhaltigen Ammoniake entweder als einfache Atome, Formel $N H_3$, oder als durch Vereinigung von 2 einfachen Atomen entstandene Doppelatome, Formel $N_2 H_6$ betrachten. Es entstehen auf diese Weise 4 verschiedene Platinbasen, welche Gerhardt im wasserfreien Zustande folgendermaassen bezeichnet:

$N\ H_2\ Pt$ = Platosamin.
$N_2\ H_5\ Pt$ = Diplatosamin.
$N\ H\ Pt_2$ = Platinamin.
$N_2 H_4 Pt_2$ = Diplatinamin.

Das Platinamin erhält man nach Gerhardt, wenn man das neutrale salpetersaure Salz desselben mit überschüssigem Ammoniak kocht. Beim Erkalten lagert sich die Basis an den Wänden des Gefässes ab. Sie bildet zahlreiche, glänzende, gelbe, in kaltem Wasser kaum lösliche Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als sehr kleine, rhomboidische Prismen erscheinen.

Formel: $Pt_2\ H_5\ N\ O_4$. In 100 Theilen

1 At.	Platin	1234	99	66,00
5 „	Wasserstoff	62,5	5	3,33
1 „	Stickstoff	175	14	9,33
4 „	Sauerstoff	400	32	21,34
1 „	Platinamin =	1871,5	150	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel $N\ H\ Pt_2 + 4$ aq.

Zweifach salzsaures Platinamin bildet gelbe Krystalle, löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem, sowie auch in mit Salzsäure versetztem Wasser nur sehr wenig. Formel desselben: $N H Pt_2 + 2 H Cl$.

Neutrales salpetersaures Platinamin ($N\ H\ Pt_2$, $H\ O$, $N\ O_5 + 4$ aq.), erhalten durch doppelte Zersetzung aus zweifach salzsaurem Platinamin und salpetersaurem Silberoxyd, scheidet sich aus der siedend heiss filtrirten Lösung als ein gelber krystallinischer Sand, welcher unter dem Mikroscop sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen (rhombes?) darstellt. Es löst sich unter gelblicher Färbung nur wenig in kaltem Wasser, leichter in siedendem, und seine Lösung röthet Lackmuspapier.

Zweifach salpetersaures Platinamin ($N\ H\ Pt_2$, $2\ H\ O$, $2\ N\ O_5$), erhalten durch Zusatz von überschüssiger Säure zu dem neutralen salpetersauren Salz, bildet im trocknen Zustande ein gelbes, selbst in heissem Wasser nur spärlich, hingegen leicht in salpetersäurehaltigem Wasser lösliches Pulver, welches unter dem Mikroscop als ganz aus Prismen zusammengesetzt erscheint.

Kleesaures Platinamin ($2\ N\ H\ Pt_2$, $C_4\ H_2\ O_8$), erhalten durch doppelte Zersetzung aus kleesaurem Ammoniak und neutralem salpetersauren Platinamin, krystallisirt in gelben Blättchen, explodirt beim Erhitzen für sich, gleich dem kleesauren Silberoxyd, wobei es Wasser, Ammoniak und regulinisches Platin giebt.

Doppelt schwefelsaures Platinamin erhält man durch Lösen des Platinamins in einer reichlichen Menge Schwefelsäure, welches mit Leichtigkeit erfolgt. Es bildet ein gelbes, sauer schmeckendes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Das Diplatinamin, welches nach Gerhardt 3 Reihen von Salzen, nämlich neutrale, $1\frac{1}{2}$ saure (die Raewsky'schen) und doppelt saure (die Gros'schen Salze) bildet, und welches eine grosse Neigung besitzt, Doppelsalze mit zwei Säuren, zu welchen die von Gros und Raewsky beschriebenen Salze gehören, zu erzeugen, erhielt der obengenannte Chemiker nicht im isolirten Zustande, er versuchte es umsonst, aus dem neutralen salpetersauren Salze durch Kali oder Aetzammoniak die Basis zu fällen.

Gros und Raewsky betrachten das Chlor, indem sie von der chemischen Zusammensetzung der von ihnen dargestellten Doppelsalze ausgehen, als einen wesentlichen Bestandtheil der Basis, dagegen ist es Gerhardt geglückt, chlorfreie Salze des Diplatinamins, deren Beschreibung weiter unten folgt, zu erhalten.

Anderthalb salzsaures-salpetersaures Diplatinamin entsteht, wenn man eine Lösung von doppelt salzsaurem Diplatinamin einige Minuten hindurch mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd sieden lässt, und die noch kochende Masse von dem entstandenen Chlorsilber abfiltrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich das Doppelsalz als eine krystallinische, gelbliche Masse ab. Die Formel desselben ist nach Gerhardt: $Pt_2\ H_{12}\ Cl\ N_6\ O_7$.

Anderthalb salzsaures-kleesaures Diplatinamin entsteht, wenn man kleesaures Ammoniak zu einer warmen Lösung von anderthalb salzsaurem-salpetersaurem Diplatinamin fügt, als ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer, weiss-gelblicher Niederschlag, welcher unter dem Mikroscop betrachtet die Gestalt wunderlich-gruppirter Prismen zeigt. Die Formel dieses Doppelsalzes ist nach Gerhardt: $Pt_2\ C_2\ H_{13}\ Cl\ N_4\ O_5$.

Doppelt salzsaures Diplatinamin-Chlorplatin besitzt eine pomeranzengelbe Farbe, und hat nach Gerhardt folgende Formel: $Pt_3\ H_7\ Cl_4\ N_2\ O$.

Die Darstellung eines neutralen salzsauren Diplatinamins wollte Gerhardt und Laurent nicht glücken.

Das doppelt salzsaure Diplatinamin erhält man nach Reiset, wenn man eine Lösung von neutralem salpetersauren Diplatinamin mit Salzsäure versetzt. Formel desselben nach Gerhardt: $Pt\ H_6\ Cl_2\ N_2$.

Das anderthalb salpetersaure Diplatinamin bildet ein krystallinisches, schön himmelblaues, nach und nach erblassendes, jedoch seine Tinten nicht gänzlich verlierendes Pulver, es ist ein in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösliches Salz, und seine Formel ist nach Gerhardt: $Pt_2\ H_{13}\ N_7\ O_{10}$.

Das neutrale salpetersaure Diplatinamin, ein leicht explodirendes Salz, entsteht, wenn man das feste, anderthalb salpetersaure Salz mit Ammoniak sieden lässt; anfänglich erfolgt Lösung, beim Erkalten scheidet sich das neutrale Salz als ein weisses amorphes Pulver ab. Formel desselben nach Gerhardt: $Pt H_7 N_3 O_4$.

Anderthalb kleesaures Diplatinamin fällt in weissen, voluminösen Flocken, wenn man anderthalb salpetersaures Diplatinamin mit kleesaurem Ammoniak versetzt, zu Boden. Es ist in kaltem und in warmem Wasser unlöslich, explodirt beim Erhitzen in einem Röhrchen und giebt hierbei Wasser und Ammoniak. Formel nach Gerhardt: $Pt_2 C_2 H_{13} N_5 O_6$.

Merkwürdig ist das Verhalten des Diplatosamins gegen Cyan, welches von Buckton erforscht worden ist. Leitet man durch eine mässig concentrirte, kohlensäurefreie Lösung des Diplatosamins einen Strom von Cyangas, so erfolgt langsam Absorption desselben, und es lagert sich nach Verlauf einiger Zeit eine gelblichweisse, krystallinische Substanz ab. Sie besteht nach Buckton aus $Pt N H_3 C_2$, und ist als cyanwasserstoffsaures Platosamin oder als ein Cyanid des Platosammoniums zu betrachten. Es ist ganz dieselbe Verbindung, welche Reiset durch Sättigung der Basis mit Cyanwasserstoff erhielt. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem löslich, und krystallisirt aus letzterer Lösung in sehr kleinen, farblosen Krystallen, welche sich unter dem Microskop als häufig in sternförmige Gruppen geordnete, sechsseitige Tafeln erkennen lassen. Beim Erhitzen an der Luft entzünden sie sich von selbst, und glimmen fort wie Zunder. In Kali ist diese Verbindung, gleich dem Cyansilber, ohne Zersetzung löslich, dessgleichen wird sie von Salzsäure aufgenommen. Wenn man zu der wässerigen Lösung der Cyanverbindung salpetersaures Silberoxyd setzt, so entsteht ein reichlicher, weisser, dicker Niederschlag von Silberplatincyanid, und bei dem Verdampfen der von dem Niederschlag abfiltrirten Lösung in gelinder Wärme entstehen Krystalle, welche sich bei erhöhter Temperatur plötzlich entzünden, und einen Rückstand von regulinischem Platin hinterlassen. Buckton vermuthet, dass die auf diese Weise erhaltenen Nadeln salpetersaures Platosamin seien, doch geben sie sich der Analyse unterworfen, als ein Diplatosaminsalz zu erkennen. Eine ammoniakalische Lösung des Silberplatincyanids giebt, mit Schwefelammonium behandelt, einen Niederschlag von reinem Schwefelsilber, und die Lösung hinterlässt beim Verdampfen schöne, irisirende Nadeln, welche das entsprechende Ammoniumplatincyanid sind.

II. Abtheilung.

Aus dem Senföl entstehende und hier einschlägige Basen.

Thiosinammin.

Synonyme: Senföl-Ammoniak. Rhodallin nach Berzelius.

Name aus θεῖον Schwefel, *Sinapis* Senf und Ammoniak zusammengesetzt, in Bezug auf Bildung und Bestandtheile des Körpers; die Endsylbe *in* zeigt an, dass er nicht zu den Ammoniakverbindungen, sondern zu den Alkaloiden gehört.

Geschichtliches: Die Entdecker des Thiosinammins sind Dumas und Pelouze, sie unterwarfen dasselbe bereits einer Elementar-Analyse. Wegen eines Fehlers in der Schwefelbestimmung nahmen sie jedoch einen Sauerstoffgehalt sowohl in dem Alkaloid selbst, als auch in dem Senföl an, auch hielten sie den neu entdeckten Körper für indifferent, oder vielmehr den Amiden analog. Will, welcher eine genauere Untersuchung des Thiosinammins anstellte, namentlich das Verhalten desselben als organische Basis feststellte, schlug den jetzt gebräuchlichen Namen für dasselbe vor. Ausserdem ist das Thiosinammin von Aschoff, Löwig, Weidmann, E. Simon und Hubatka erforscht.

Formel: $C_8 H_8 N_2 S_2$.

				In 100 Theilen:
8 At.	Kohlenstoff	600	48	41,38
8 „	Wasserstoff	100	8	6,90
2 „	Stickstoff	350	28	24,14
2 „	Schwefel	400	32	27,58
1 „	Thiosinammin =	1450	116	100,00. (Will.)

Die fehlerhafte Analyse von Dumas und Pelouze gibt an in 100 Th. Oel: $S_{20,25}$, $N_{14,45}$, $H_{5,02}$ $C_{49,98}$ und $O_{10,30}$ und in 100 Th. Thiosinammin: $S_{16,84}$, $N_{21,62}$, $H_{6,90}$, $C_{42,75}$ und $O_{8,81}$.

Das Thiosinammin ist als eine gepaarte Ammoniakbasis zu betrachten, welche Senföl (Allylsulfocyan) als Paarling enthält, die Bildung desselben erklärt man sich sehr einfach durch die Annahme, dass gleiche Aequivalente Senföl und Ammoniak zusammen getreten sind.

$$C_8 H_5 N S_2 + N H_3 = C_8 H_8 N_2 S_2.$$

Anderweitige Producte werden durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Senföl nicht erzeugt.

Darstellung: Wenn man Senföl oder Meerrettigöl mit dem 3—4 fachen Volumen starken Salmiakgeistes vermischt, so verschwindet nach und nach der Geruch des Senföls, und die Mischung erstarrt

zu einer, nach dem Abtropfen der von ihr eingeschlossenen Flüssigkeit reinen und weissen Krystallmasse. Rascher noch bilden sich Krystalle, wenn man Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung in das Oel leitet. Die Mutterlauge gibt, nachdem sie von den Krystallen abgegossen ist, und wenn ihr überschüssiges Ammoniak durch Erhitzen verjagt wird, nach dem Behandeln mit thierischer Kohle und dem Filtriren, eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche sich bis zum letzten Tropfen in Krystalle verwandeln lässt. Das Kochen mit Thierkohle bezweckt, eine in dem nicht rectificirten Senföl enthaltene harzähnliche, mit dem Ammoniak keine Verbindung eingehende Materie zu entfernen. Bei Verabsäumung dieses Reinigungsverfahrens erhält man zwar keine vollkommen reine, jedoch in der Form bei Weitem mehr ausgebildete Krystalle von Thiosinammin.

Das reine Thiosinammin ist glänzend weiss, geruchlos, aber anhaltend und rein bitter schmeckend, seine Lösungen reagiren nicht merklich alkalisch. Es ist in heissem Wasser leichter löslich, als in kaltem, dessgleichen wird es von Alkohol und Aether aufgenommen. Seine Krystallform ist vollkommen die des ameisensauren Baryts, sie ist gebildet durch die Seitenflächen g des ein und einaxigen Krystallsystems und die Fläche f. Bisweilen sind die stumpfen Kanten der Säule noch durch die gerade Endfläche b abgestumpft (Müller). Das Thiosinammin ist noch unter dem Siedpunkte des Wassers (nach Dumas und Pelouze bei 70°) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzbar, wobei es, auch wenn die Temperatur bis zu 100° steigt, nichts von seinem Gewichte verliert, es lässt sich jedoch nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei 200° liefert es freies Ammoniak, ausserdem einen eigenthümlichen, basischen, harzartigen, spröden, kaum in Wasser, etwas leichter in Salzsäure löslichen Körper. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Kleesäure gibt es weder krystallisirbare, noch feste Verbindungen, auch durch die Einwirkung des hydrothionsauren Gases erleidet es keine Gewichtsveränderung. Durch Salpetersäure wird das Thiosinammin unter Bildung von Schwefelsäure zerstört. Alkalien entbinden aus demselben nach und nach Ammoniak (Bischoff). Wenn viel Brom zu der wässerigen Lösung desselben gesetzt wird, so erfolgt Absonderung eines rothen, ölartigen Körpers.

Salzsaures Thiosinammin (NH_3, $C_6 H_5 N C_2 S_2 H Cl$) wird dargestellt, wenn salzsaures Gas über trocknes Thiosinammin geleitet wird, ist jedoch ein sehr wenig haltbares, schon an feuchter Luft salzsaures Gas verlierendes Salz. Gleich dem Harnstoff geht das Thiosinammin mit mehreren Salzen Verbindungen ein.

Bei der Fällung einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Thio-

sinammins durch Platinchlorid erhält man gelbrothe Niederschläge, welche jedoch, nach der Art der Bereitung, nicht stets constant zusammengesetzt sind. Wenn das Alkaloid jedoch mit salzsaurem Gas gesättigt, und die Lösung mit Platinchlorid kalt gefällt wird, so erhält man einen schön krystallinischen, constant zusammengesetzten Niederschlag; es ist jedoch hierbei zu berücksichtigen, dass die Platinlösung allenfalls etwas freie Salzsäure, jedoch keine Salpetersäure enthalten darf. Die so erhaltene Platinverbindung ist unter Schwärzung leicht schmelzbar, lässt bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäure zurück, welches bei fortgesetztem Glühen unter Einwirkung der Luft in entweichendes schwefligsaures Gas, Sauerstoffgas und in zurückbleibendes, fast silberweisses Platin zerfällt.

Formel: $C_8 H_9 N_2 S_2 Cl_3 Pt$. In 100 Theilen:

8 At.	Kohlenstoff	600	48	12,90
9 „	Wasserstrff	112,5	9	2,79
2 „	Stickstoff	350	28	8,73
2 „	Schwefel	400	32	9,99
3 „	Chlor	1327	108	32,97
1 „	Platin	1234	99	30,62
		4023,5	324	100,00

Beim Fällen einer salzsauren Lösung des Thiosinammins mit Quecksilberchlorid erzeugt sich ein weisser, käsiger, in Essigsäure löslicher Niederschlag, welcher nur mit wenig kaltem Wasser abzuwaschen, zwischen Fliesspapier stark auszupressen und in gelinder Wärme, oder noch besser im luftleeren Raume, zu trocknen ist.

Formel: $C_8 H_8 N_2 S_2 Cl_4 Hg_4$. In 100 Theilen:

8 At.	Kohlenstoff	600	48	7,33
8 „	Wasserstoff	100	8	1,26
2 „	Stickstoff	350	28	4,23
2 „	Schwefel	400	32	4,84
4 „	Chlor	1770	144	21,36
4 „	Quecksilber	5070	405	60,98
		8290	665	100 (Will).

Die wässerige Lösung des Thiosinammins besitzt die Eigenschaft, frisch gefälltes Chlorsilber in beträchtlicher Menge zu lösen, beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit milchige Trübung an, und es fällt Thiosinammin mit Chlorsilber nieder, doch ist der Niederschlag seiner weichen, terpenthinartigen Beschaffenheit halber nicht zur Analyse geeignet.

Wenn eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer nicht zu sehr verdünnten Lösung des Thiosinammins vermischt wird, so verschwindet die blaue Farbe der ersteren, jedoch ohne

Trübung, auf Zusatz von Alkohol aber wird ein hellblauer, flockiger Niederschlag gefällt.

Eben so verliert eine Lösung von Eisenchlorid auf Zusatz von Thiosinammin in gehöriger Menge helle Farbe und saure Reaction, und beim Erhitzen bis zum Sieden wird ein flockiger Niederschlag gefällt.

Wenn Barytwasser mit Thiosinammin längere Zeit gekocht wird, so erzeugt sich in der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von Schwefelbaryum, und es wird kohlensaurer Baryt gefällt. Es entweicht hierbei nur sehr wenig Ammoniak, und es erfolgt dieses erst dann, wenn das Barytwasser durch Einkochen concentrirter geworden ist. Wenn man einen Strom von kohlensaurem Gas in die erwärmte Flüssigkeit leitet, so lässt sich aller Baryt entfernen, und man erhält beim Verdampfen des Filtrats einen äusserst bitter schmeckenden, kaum alkalisch reagirenden, sonst aber alle Eigenschaften einer schwachen organischen Basis zeigenden Syrup (Will).

Thiosinammin und salpetersaures Silberoxyd ($AgO.NO_5 + NH_3$ ($C_8 H_5 N C_2 S_2$). Durch Silbersalpeter wird aus einer concentrirten Lösung des Thiosinammins ein weisser, voluminöser, krystallinischer, nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserbade grünlichgelb aussehender Niederschlag gefällt, welcher jedoch im getrockneten Zustande vom Lichte nur wenig verändert wird. Lauwarmes Wasser löst denselben ohne Zersetzung; beim Kochen mit Wasser wird Schwefelsilber ausgeschieden, wobei zu gleicher Zeit eine neue, jedoch nicht weiter erforschte Verbindung gebildet wird (Löwig und Weidmann).

Sinammin.

Von Robiquet und Bussy entdeckt, von C. Simon und Will genauer untersucht.

Der Name Sinammin ist aus dem Worte Thiosinammin durch Hinweglassung der beiden ersten Sylben gebildet, weil bei der Bildung dieses Alkaloids der Schwefelgehalt des Thiosinammins ausgeschieden wird.

Formel: $C_8 H_6 N_2$. In 100 Theilen:

8 At.	Kohlenstoff	600	48	58,43
6 „	Wasserstoff	75	6	7,31
2 „	Stickstoff	350	28	34,26
1 „	Sinammin	= 1025	82	100,00

Das Hydrat enthält In 100 Theilen:

1 At.	Sinammin	1025	90,16
1 „	Wasser	112,5	9,84
1 „	kryst. Sinammin	= 1137,5	100,00 (Will).

Robiquet und Bussy machten die Wahrnehmung, dass Thiosinammin beim Behandeln mit Quecksilberoxyd seinen ganzen Schwefelgehalt an das Metall des letzteren abgiebt, und dass hierbei das entstandene Schwefelquecksilber, gemengt mit überschüssigem Quecksilberoxyd, zurückbleibt. Sie schlossen, dass in der auf diese Weise behandelten Masse eine neu entstandene, organische Salzbasis enthalten sei. Simon entschwefelte Thiosinammin mit Bleioxydhydrat, wobei er ein gleiches Resultat erhielt, ausserdem will er hierbei noch eine zweite, organische, in Alkohol schwer und in Aether gar nicht lösliche Salzbasis dargestellt haben; nach Will's Untersuchungen ist jedoch dieser vermeintliche neue Körper nichts anderes als etwas basisch essigsaures Bleioxyd. Der letzt genannte Chemiker will bei Anwendung von Quecksilberoxyd oder völlig reinem Bleioxyd überhaupt kein anderes Product als Sinammin erhalten haben.

Darstellungs-Methode nach Robiquet und Bussy: 1 Th. Thiosinammin wird mit 5 Th. Quecksilberoxyd zusammen gerieben, es entsteht sehr lebhafte Erwärmung und augenblickliche Zersetzung der Masse, wobei dieselbe flüssig und schwarz wird. Ein Gleiches geschieht mit Bleioxyd oder Bleioxydhydrat. Beim Ausziehen der schwarzen Masse mit Aether und Verdampfen desselben erhält man eine syrupartige, stark basische Eigenschaften zeigende Masse. Der Rückstand ist reines Schwefelquecksilber oder reines Schwefelblei, gemengt mit überschüssigem Oxyd, je nachdem Quecksilberoxyd oder Bleioxyd zur Entschwefelung des Thiosinammins in Anwendung gebracht ist.

Darstellungs-Methode nach Will: Festes Thiosinammin wird zerrieben, ein Brei von frisch niedergeschlagenem, sorgfältig ausgewaschenem Bleioxydhydrat hinzugesetzt, und die Masse so lange im Wasserbade erhitzt, bis eine mit mehr Wasser angerührte, abfiltrirte Probe auf Zusatz von Kali und frischem Bleioxyd sich nicht mehr schwärzt. Ist die Zersetzung vollendet, so muss die Masse mit Wasser, später mit Alkohol in der Wärme ausgezogen werden. Es bedarf eines mehrmaligen Auskochens, da die letzten Antheile des Sinammins hartnäckig von dem Schwefelblei zurückgehalten werden. Die Auszüge werden hierauf im Wasserbade verdampft, es bleibt ein farbloser, dickflüssiger Syrup zurück, und nach mehrmonatlichem Stehen haben sich harte, glänzende Krystalle ausgebildet. Sie müssen vorsichtig aus der Flüssigkeit entfernt, und möglichst gut durch gelindes Pressen zwischen Fliesspapier von der syrupartigen Masse abgesondert werden.

Die Bildung des Sinammins aus dem Thiosinammin ergibt sich ganz einfach aus der Zusammensetzung beider Alkaloide. Der Schwefel-

gehalt des Thiosinammins tritt, bei der Behandlung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, in der Form von Schwefelwasserstoff aus, es entstehen weiter Schwefelblei oder Schwefelquecksilber und Sinammin, ohne dass jedoch anfangs von dem neu entstandenen Sinammin eine äquivalente Menge des gleichzeitig gebildeten Wassers aufgenommen wird. 1 Aeq. Thiosinammin gibt, mit 2 Aeq. Bleioxyd versetzt, ein Aeq. Sinammin, 2 Aeq. Schwefelblei und 2 Aeq. Wasser.

$$C_8 H_8 N_2 S_2 + 2 PbO = C_8 H_6 N_2 + 2 PbS + 2 HO.$$

Das wasserfreie abgeschiedene Sinammin nimmt später 1 Aeq. Wasser auf, indem die Krystallisationskraft auf dasselbe einwirkt, und es entsteht so das krystallisirte Hydrat der Basis.

Die auf diese Weise dargestellten Krystalle des Sinammins bilden farblose, vierseitige Säulen des ein- und eingliedrigen Systems, der spitze Winkel der Säule ist ungefähr 36°, und die Axe der verticalen Säule macht mit der grossen Diagonale der Fläche C einen Winkel von 72°, mit der kleinen Diagonale aber einen Winkel von 86°. Die beschriebenen Krystalle sind das Hydrat des Sinammins und verlieren, wenn sie im leeren Raum einige Zeit über Schwefelsäure stehen, ihren Glanz. Bis zu 100° erhitzt schmelzen sie unter Wasserabgabe, und erstarren beim Erkalten, wobei sie undurchsichtige, schwach krystallinische Beschaffenheit annehmen. Der Luft ausgesetzt, absorbiren sie wiederum ihren vollen Wassergehalt. Das syrupartige Sinammin ist nach einer Elementar-Analyse von Will ein Gemenge der wasserfreien Base mit weniger Wasser. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Sinammin löslich.

Sinammin und Quecksilberchlorid. Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man eine salzsaure Lösung des Sinammins mit einem Ueberschuss einer wässerigen Sublimatlösung fällt. Es kann ohne Zersetzung nicht vollkommen ausgewaschen werden, und ist, nachdem die ersten Waschwasser abgelaufen sind, im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen. Die Analysen dieser Verbindung stimmen, der leichten Zersetzbarkeit des Präparates wegen, nicht genau mit einander überein, doch glaubt Will mit Bestimmtheit folgende Formel annehmen zu können: $C_8 H_6 N_2 Cl_2 Hg_2$.

				In 100 Theilen:
8 At.	Kohlenstoff	600	48	13,50
6 „	Wasserstoff	75	6	1,96
2 „	Stickstoff	350	28	7,97
2 „	Chlor	885	72	19,91
2 „	Quecksilber	2535	202,5	56,66
1 „	Sinammin-Quecksilberchlorid	= 4445	356,5	100,00

Es sind demgemäss in dieser Doppelverbindung enthalten 2 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Sinammin.

Sinammin und Platinchlorid. Platinchlorid fällt eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung des Sinammins gelblichweiss und flockig. Die Verbindung lagert sich aus der Flüssigkeit, besonders bei einem Weingeistgehalt derselben, nur langsam und schwierig ab. Wird jedoch der Niederschlag etwa nach einigen Stunden abfiltrirt, so erzeugt sich in dem Filtrat über Nacht eine neue Quantität der Verbindung und so fort. Die Niederschläge differiren jedoch, was ihren Platingehalt anbelangt, nicht wesentlich, nur müssen sie sorgfältig ausgetrocknet werden, da sie das anhängende Wasser hartnäckig zurückhalten. Will erhielt beim Austrocknen der Verbindung in einem Luftbade bei 112—118° C., wobei das Doppelsalz noch keine Veränderung erlitt, einen constanten, zu der angegebenen Formel führenden Platingehalt. Die nun über Schwefelsäure oder im Wasserbade getrocknete Verbindung gab im Durchschnitte 2—3% Platin weniger.

1	Aeq.	Sinammin	1025
2	„	Platin	2468
6	„	Chlor	2654
2	„	Wasserstoff	25
1	„	Sinammin-Platinchlorid =	6172

$C_8 H_6 N_2 + 2 Cl H + 2 Pt Cl_2$ oder einfacher $C_4 H_3 N + Cl H + Pt Cl_2$.

Das Sinammin kann, seiner Zusammensetzung sowohl, als auch seinem Verhalten gegen Platinchlorid gemäss als eine Doppelbase, bestehend aus dem Körper $C_8 H_3 N$ und Ammoniak ($N H_3$) betrachtet werden, denn $C_8 H_6 N_2 = C_8 H_3 N + N H_3$. Wenn reines Sinammin in einer Retorte in einem Oelbade bis zu 160° erhitzt wird, so erfolgt Zersetzung, jedoch ohne Schwärzung des Körpers, indem nur Ammoniakgas entweicht, und die Entwickelung dieses Gases dauert bis zu 200° fort. Der Rückstand zeigt eine kaum gelbliche Färbung, harzartige Beschaffenheit, und ist beinahe unlöslich in Wasser, löslicher aber in Salzsäure. Die Auflösung in Salzsäure wird auf Zusatz von Ammoniak milchig getrübt, und beim Erwärmen der Flüssigkeit lagert sich das Ausgeschiedene als harzartige Masse ab. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen spröde, zerreiblich und in Weingeist schwer löslich, eben genannte Lösung trübt sich auf Wasserzusatz, zeigt schwache, alkalische Reaction, Platinchlorid fällt die salzsaure Lösung gelb, Sublimat weiss. Wenn man über krystallisirtes Sinammin einen Strom von trocknem hydro-

thionsaurem Gas hinweg streichen lässt, so färben sich die Krystalle, ohne dass man Erwärmung anzuwenden nöthig hat, sehr bald schön schwefelgelb, Abscheidung von Wasser ist nicht bemerkbar. Wird aber die Kugelröhre gelind erhitzt, so schmelzen die Krystalle, die Masse nimmt durchsichtig leberbraune Färbung an, und es erfolgt Zunahme des Gewichtes der Röhre. Bei fortgesetzter, jedoch den Siedepunkt des Wassers nicht erreichender Erwärmung wird Wasser abgeschieden und das Gewicht der Röhre nimmt ab. Diese Gewichtsänderung rührt nicht bloss von Abscheidung des Hydratwassers des Sinammins, sondern auch von entweichendem Schwefelammonium her, welches letztere durch vorgehaltenes, befeuchtetes Curcumapapier nachgewiesen wird, die Färbung des Reactionspapiers ist bald an der Luft verschwindend. Die Ausscheidung des Ammoniaks bei dieser Behandlung des Sinammins findet also noch weit unter der Temperatur Statt, bei welcher die Base beim Erhitzen für sich zersetzt wird. Will versuchte es übrigens vergebens, den Ammoniakverlust des Sinammins in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas dem Gewicht nach zu bestimmen. Das Sinammin kann überhaupt weder vollkommen mit hydrothionsaurem Gas gesättigt, noch der Punkt genau ermittelt werden, wo keine Entweichung von Ammoniakgas mehr Statt findet, ohne dass sich ein Theil des Alkaloids selbst mit verflüchtigt. Der Rückstand zeigt nach dem Erkalten eine hellbraune, durchsichtige Beschaffenheit, ist geruchlos, und wird nur in geringer Menge von Wasser und Alkohol gelöst. Beim Erhitzen der Lösung mit einem Bleisalz wird Schwefelblei ausgeschieden.

Chlorwasserstoffgas wird von dem Sinammin verschluckt, ohne dass die Verbindung flüssig wird; beim Unterstützen der Procedur durch gelindes Erwärmen erfolgt sehr heftige Reaction, und es bilden sich weisse Nebel, welche theils von dem Gasstrom fortgerissen werden, theils aber auch einen Anflug in der Röhre bilden. Die rückständige Masse ist aufgebläht und kann nicht mit Salzsäure gesättigt werden. Diese weissen Nebel sind nichts anderes als Salmiak; beim Lösen des Röhreninhaltes in Wasser und Uebersättigen mit Kalilauge entweicht Ammoniakgas in beträchtlicher Menge. Wenn eine Lösung des Sinammins in Chlorwasserstoff einige Zeit hindurch gekocht wird, so entbindet sich auf Zusatz von Kalilauge gleichfalls Ammoniakgas, und es sondert sich gleichzeitig ein schwer löslicher, basische Eigenschaften zeigender Körper ab. Mit Alkalien entwickelt das Sinammin kein Ammoniak. Kohlensaures Gas verbindet sich nicht mit demselben.

Das Sinammin ist eine mächtige, stark alkalische Reaction zeigende Salzbasis, welche das Ammoniak beim Erwärmen aus seinen

Salzen austreibt, und zwar keinen Geruch, aber, so wie das Thiosinammin, starken und anhaltend bitteren Geschmack zeigt. Eben so nimmt auch die wässerige Lösung desselben, ähnlich wie das Thiosinammin, Chlorsilber auf, jedoch nicht so reichlich, als die letztgenannte Base. Gerbesäure, Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze, salpetersaures Blei- und salpetersaures Silberoxyd fällen das Sinammin, letzterer Niederschlag ist weich und harzartig, Rhodankalium äussert keine Einwirkung auf das Sinammin. Mit Kleesäure bildet es eine schwierig krystallisirbare Verbindung, mit den übrigen Säuren konnte Will keine festen Salze hervorbringen.

Sinapolin.

Name aus *Sinapis* und *oleum*, in Beziehung auf die Entstehung dieses Körpers, zusammengesetzt:

Entdecker: Simon, genauer von Will erforscht.

Formel: $C_{14} H_{12} N_2 O_2$.

				In 100 Theilen:
14 At.	Kohlenstoff	1050	84	59,20
12 „	Wasserstoff	150	12	8,87
2 „	Stickstoff	350	28	19,82
2 „	Sauerstoff	200	16	12,11
1 „	Sinapolin =	1750	140	100,00 (Will).

Aeltere Formel des Sinapolins nach Simon: $C_{28} H_{25} N_4 O_4$.

Simon machte die interessante Wahrnehmung, dass Bleioxydhydrat dem ätherischen Senföl seinen ganzen Schwefelgehalt entzieht, und dass die hierbei sich ausscheidende schwarze Masse einen krystallisirbaren, schwefelfreien, durch Wasser, Weingeist und Aether ausziehbaren Körper enthält. Simon nannte denselben Sinapolin.

Ausser dem Schwefel tritt, späteren Untersuchungen zufolge, auch noch Kohlenstoff aus der Zusammensetzung des Senföls aus, und letzterer tritt als Kohlensäure mit dem Metalloxyd zusammen. Höchst interessant ist ausserdem noch die aus der Analyse des Sinapolins und der bekannten Zusammensetzung des Senföls sich herausstellende Thatsache, dass Schwefel und Kohlenstoff genau in demjenigen Verhältniss, wie sie im Schwefelkohlenstoff ($C_2 S_4$) enthalten sind, abgeschieden werden. Dieser erzeugte Schwefelkohlenstoff bildet in dem Moment seiner Abscheidung mit den Elementen des Wassers Hydrothionsäure und Kohlensäure, und statt seiner tritt eine äquivalente Anzahl von Wasseratomen in das Senföl ein. Zwei Aequivalente Senföl zerlegen sich mit 8 Aeq. Bleioxyd und 2 Aeq.

Wasser unter Erzeugung von 1 Aeq. Sinapolin, 4 Aeq. Schwefelblei und 2 Aeq. kohlensaurem Bleioxyd nach folgender Gleichung:

$$2(C_8H_5NS_2 + 6PbO + 2HO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2PbO, CO_2$$

(Varrentrap und Will).

Dessgleichen, wenn man einige Tropfen Senföl in einem Probierröhrchen mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser bis zum Sieden erhitzt, so verschwindet das Oel vollständig, und zwar noch bevor die Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht hat. Gleichzeitig tritt Trübung der vorher hellen Flüssigkeit ein, und es sondert sich ein starker, weisser Niederschlag von kohlensaurem Baryt ab. Die auf demselben schwimmende Flüssigkeit gibt, mit Bleioxydsalzen versetzt, augenblicklich schwarze Fällung von Schwefelblei. Ausser Schwefelbaryum und überschüssigem Baryt enthält die Flüssigkeit noch Sinapolin, welches durch Verdampfen derselben bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstands mit kochendem Alkohol erhalten werden kann. Es entbindet sich während dieses Processes weder Ammoniakgas, noch ein anderes permanentes Gas, sowie auch die Angabe einiger Chemiker, dass sich hierbei ein Schwefelcyanmetall erzeuge, falsch ist. Es erhellet aus dem Angeführten, dass Baryt und Bleioxydhydrat eine ganz gleiche zersetzende Einwirkung auf das ätherische Senföl ausüben. Ferner ist es durchaus gleichgültig hierbei, ob alkalische Metalloxyde zugegen sind oder nicht. Das zurückbleibende Schwefelblei braust, wenn es mit Wasser ausgewaschen ist, auf Zusatz von Essigsäure stark auf, ein Beweis, dass dem Schwefelblei, neben überschüssigem Bleioxyd, auch noch kohlensaures Bleioxyd beigemengt ist.

Die Darstellung des Sinapolins ergibt sich, dem Wesentlichen nach, aus dem Vorstehenden zur Genüge. Simon's Vorschrift ist kürzlich folgende: 1 Theil Senföl wird mit 10—12 Theilen frisch gefälltem, sorgfältig ausgewaschenem Bleioxydhydrat und etwa 2—3 Theilen Wasser so lange im Wasserbade digerirt, als ein neuer Zusatz des Bleioxydhydrates geschwärzt wird, oder, mit anderen Worten und bestimmter gesagt, als durch dasselbe dem Senföl noch Schwefel entzogen wird. Die rückständige Masse kocht man mit Wasser aus, bei welcher Behandlung Schwefelblei, kohlensaures Bleioxyd und überschüssiges Bleioxydhydrat zurückbleiben, und Sinapolin krystallisirt aus dem heissen Filtrat sogleich im reinen Zustand heraus. Ebenso lässt sich Sinapolin sehr zweckmässig und ohne Verlust darstellen, wenn man Senföl mit viel Barytwasser bis zum Sieden erhitzt, nach dem Verschwinden des Geruchs im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, und aus der rückständigen Masse das Sinapolin mit Weingeist oder mit Aether auszieht. Wenn das Senföl mit wässeriger

Kali- oder Natronlauge behandelt wird, so findet eine ähnliche Umsetzung der Elemente desselben Statt, nur wird dabei, bei starker Einwirkung der Mischung, fast immer Ammoniak frei. Eine noch tiefer greifende Einwirkung und die Bildung noch interessanterer Producte erfolgt, wenn Senföl tropfenweise in eine concentrirte klare Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol gegossen wird. Die hierbei Statt findende Reaction ist so lebhaft, dass die Mischung schon nach einigen Secunden, zuweilen aber auch alsbald, in heftiges Sieden geräth, und dass bisweilen ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird. An die Stelle des charakteristischen Senfölgeruches tritt ein milder, lauchähnlicher, und nach Verlauf von mehreren Stunden, schiesst aus der bräunlichrothen Flüssigkeit ein weisses, krystallinisches Salz, neutrales kohlensaures Kali mit 2 At. Wasser, an. Wird die stark alkalische Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, so trübt sie sich milchartig, und es sondert sich nach einigen Minuten ein ölartiger Körper an dem Boden des Gefässes in grossen, undurchsichtigen Tropfen an. Dieses Oel ist anfänglich, da ihm ein Wassergehalt beigemengt ist, unklar und trübe, durch längeres Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium wird es vollkommen durchsichtig und fast wasserhell. Sein spec. Gewicht ist 1,036, es siedet bei 215—218°, und wird hierbei partiell zersetzt. Der Geruch desselben ist mild und lauchähnlich, der Geschmack süsslich-kühlend, jedoch nicht im Mindesten brennend, in Wasser ist es in spärlicher Menge, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löslich. Es hat nach Will folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	50,35
Wasserstoff	7,88
Stickstoff	12,30
Schwefel	20,50
Sauerstoff	8,97
	100,00

Demgemäss stellt sich nach dem genannten Chemiker folgende Formel heraus: $C_{28} H_{25} N_3 S_4 O_4$. In 100 Theilen:

28 At.	Kohlenstoff	2100	168	50,70
25 „	Wasserstoff	312,5	25	7,53
3 „	Stickstoff	525	42	12,96
4 „	Schwefel	800	64	19,41
4 „	Sauerstoff	400	32	9,40
		4137,5	331	100,00

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das eben beschriebene Oel abgesondert hat, enthält ausserdem die Kaliumverbindung einer eigen-

thümlichen, höchst merkwürdigen Säure. Will erhielt diese Verbindung zwar in einem krystallisirten, aber zur Analyse nicht hinreichend reinem Zustand. Wird die mit nicht viel Wasser verdünnte Lösung dieser Kaliumverbindung mit Essigsäure neutralisirt, so trübt sie sich alsbald gelblich, wie von ausgeschiedenem Schwefel, und Bleizucker fällt aus ihr einen anfangs schön citronengelben, später orangeroth, endlich schwarz werdenden Niederschlag, dessgleichen wird die Lösung durch Kupfersalze und salpetersaures Silberoxyd gefällt, das Kupfersalz und Silbersalz konnten jedoch von Will auf keine Weise in stabiler Form erhalten werden. Das Bleisalz enthält nach einer Analyse des genannten Chemikers in procentischer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	19,72
Wasserstoff	2,66
Stickstoff	5,01
Schwefel	26,73
Blei	45,20
	99,32

Diese Analyse entspricht nachstehender Formel:

				In 100 Theilen:
8 At.	Kohlenstoff	600	48	20,53
6 „	Wasserstoff	75	6	2,54
1 „	Stickstoff	175	14	5,76
4 „	Schwefel	800	64	27,28
1 „	Blei	1297	103	43,89
1 Aeq. der Bleiverbindung		2947	235	100,00

Noch wahrscheinlicher ist folgende Formel:

$$C_8\ H_5\ N\ S_2 + S\ H + Pb\ S.$$

Demgemäss wäre dieses merkwürdige Salz eine Verbindung von 1 Aeq. Senföl, 1 Aeq. Schwefelwasserstoff und 1 Aeq. Schwefelblei.

Das Sinapolin erstarrt, wenn es aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt, in fettig anzufühlenden, glänzenden und schon bei der Siedhitze des Wassers schmelzenden Blättchen, welche sich auch in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit lösen. Wenn es auf einem Uhrgläschen oder auch in wenig siedendem Wasser geschmolzen wird, so bildet es beim Erstarren eine schöne, krystallinische Masse. Bis zu 100° erhitzt verliert das Sinapolin nichts an Gewicht, bei stärkerer Temperatur wird es theilweise zersetzt, theilweise unzersetzt verflüchtigt. Von kalter Kalilauge wird es nicht gelöst, beim Sieden mit derselben schmilzt es, ohne dass sich Ammoniak hierbei entbindet, zu ölartigen Tropfen, welche sich zwar in zugesetztem Wasser lösen,

aber schon vor dem vollständigen Erkalten wieder abscheidbar und krystallinisch erstarrt sind. Das Sinapolin reagirt in einer kochend gesättigten, wässerigen Lösung gegen Pflanzenfarben deutlich alkalisch, und wird nicht nur von Schwefelsäure und Essigsäure, sondern auch von anderen Säuren leicht und ohne Farbänderung gelöst. Beim Neutralisiren mit Ammoniak wird es aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden. In trockenem Chlorwasserstoffgase schmilzt das Sinapolin ohne Anwendung von äusserer Wärme unter beträchtlicher Erhitzung, Wasser wird nicht hierbei ausgeschieden. Die auf diese Weise mit Chlorwasserstoff neutralisirte Basis verändert, wenn man einen trockenen Luftstrom über sie hinwegleitet, ihr Gewicht nicht, zeigt dickflüssige Beschaffenheit, stösst an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus, und wird durch Zusatz von Wasser unter Abscheidung von Sinapolin zersetzt. Die salzsaure Verbindung ist nach Will zusammengesetzt aus

		In 100 Theilen
1 Aeq. Sinapolin	1750,00	79,40
1 „ Salzsäure	455,13	20,60
1 Aeq. salzs. Sinapolin	**2205,13**	**100,00**

Eine wässerige Sinapolinlösung wird, wie die meisten organischen Basen, durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt.

Thiosinaethylamin.

Aethylamingas äussert energische Einwirkung auf das Senföl, es wird unter bedeutender Erhitzung von demselben verschluckt. Schüttet man Senföl in flüssiges Aethylamin, so ist die Reaction so energisch, dass das Senföl wieder herausgeschleudert wird.

Als Hinterberger Aethylamingas in flüssiges Senföl, welches zur Vermeidung der Erhitzung in Eis gestellt war, so lange leitete, bis der Geruch nach Aethylamin vorherrschend war, wurde das Senföl immer dickflüssiger, und nach und nach rothbraun gefärbt. Es hatten sich jedoch nach 6 Monaten keine Krystalle gebildet, und die syrupdicke Flüssigkeit gab mit Säuren keine krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen in einer Proberöhre stiess sie jedoch weisse, stechend riechende, sich zu ölartigen Tropfen verdichtende Nebel aus. Diese Tropfen zeigten alkalische Reaction, und nahmen durch Eisenchlorid blutrothe Färbung an. Nachdem Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in die Flüssigkeit geleitet war, wurde eine alkoholische Lösung von Platinchlorid zugesetzt, und man erhielt gelbe, nadelförmige Krystalle. Es gaben dieselben, auf ein Filter gebracht, erst mit

Alkohol, dann mit Wasser und zuletzt wieder mit Alkohol abgewaschen luftbeständige, schwer in Wasser und Alkohol lösliche, bei 100° unveränderliche Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Thiosinaethylamin-Platinchlorid. $C_{12} H_{12} N_2 S_2, H Cl + Pt Cl_2$.

Die Basis Thiosinaethylamin ($C_{12} H_{12} N_2 S_2$) für sich krystallisirt zu erhalten, gelang Hinterberger nicht.

Sinaethylamin.

Durch Behandeln des Thiosinaethylamins mit frisch gefälltem, reinem Bleioxydhydrat erhielt Hinterberger 1852 eine dem Sinammin homologe Basis, das Sinaethylamin.

Zu der Darstellung dieses Körpers erhitzt man Thiosinaethylamin mit Bleioxydhydrat so lange, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Bleioxydhydrat und Kali nicht mehr schwarz wird. Man kocht hierauf die erhaltene Masse zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, und verdampft die erhaltenen Lösungen. Die zurückbleibende, dunkelgelbe, syrupartige Masse wird nach Monaten beinahe ganz krystallinisch. Durch Lösen in Aether erhält man die Krystalle rein.

Das Sinaethylamin krystallisirt in dendritischen, sehr bitter schmeckenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Nadeln, welche bei 100° schmelzen, und mit einem kalten Gegenstand, z. B. einem Glasstab berührt leicht erstarren. Die Lösungen zeigen alkalische Reaction.

Das salzsaure Sinaethylamin-Platinchlorid hat nach Hinterberger die Formel ($C_{12} H_{10} N_2, H Cl + Pt Cl_2$) und bildet rothgelbe Federchen oder warzenförmige Krystalle. Auch mit dem Quecksilberchlorid bildet das Sinaethylamin nach Hinterberger ein Doppelsalz, dessen Formel $C_{12} H_{10} N_2 + 3 Hg Cl$ ist.

Sinkalin und Sinapin.

Henry und Garot stellten 1825 aus dem weissen und angeblich auch aus dem schwarzen Senfsamen, obschon aus letzterem in geringerer Menge, einen krystallinischen, dem schwefelsauren Chinin täuschend ähnlichen Körper dar, und benannten denselben Sulfosinapin; später bezeichnete ihn Berzelius mit dem kürzeren Namen Sinapin, und Babo und Hirschbrunn, welche die Beschaffenheit dieses älteren, mit der neuen, gleichnamigen Base nicht zu verwechselnden Körpers genauer erforschten, wählten bezüglich auf die chemischen Reactionen den neuen Namen Schwefelcyansinapin.

Die Elementaranalyse ergibt für das Schwefelcyansinapin folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	55,29	
Wasserstoff	6,77	
Stickstoff	7,58	
Schwefel	8,67	
Sauerstoff	31,69,	welche Zahlen der Formel
Kohlenstoff	34	
Wasserstoff	25	
Stickstoff	2	
Schwefel	2	
Sauerstoff	10	entsprechen.

Thatsache ist es, dass das Schwefelcyansinapin beim Kochen mit Alkalien in Schwefelcyanmetall, sinapinsaures Salz und das gleich näher zu beschreibende Sinkalin zerfällt. Zieht man von der Formel des Schwefelcyansinapins die der Sinapinsäure und des Schwefelcyans ab, so bleibt ein Rest = $C_{10} H_{15} N O_2$. Nothwendiger Weise musste also noch ein Körper vorhanden sein, und zur Darstellung desselben wurde folgender Weg eingeschlagen. Man kochte Schwefelcyansinapin mit überschüssigem Barytwasser, säuerte die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, entfernte das Schwefelcyan mit einer Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol, sowie den Ueberschuss dieser zugesetzten Salze durch Baryt, und endlich den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure. Bei weiterem Verdampfen der Flüssigkeit erhält man das kohlensaure Salz einer neuen Basis, welche mit dem Namen Sinkalin belegt worden ist. Zur Isolirung derselben gestaltet man das kohlensaure Sinkalin in salzsaures um, und zerlegt das salzsaure Salz mit Silberoxyd.

Das Sinkalin bildet eine schwach bräunliche oder farblose Krystallmasse, welche, Zerfliesslichkeit, ätzende Eigenschaften und Geneigtheit, die Kohlensäure der Luft anzuziehen anbelangend, dem Kalihydrat kaum nachsteht. Es ist auch darin den Alkalien ähnlich, dass es alle Metalloxyde, auch Baryt und Kalk, niederschlägt, Schwefel unter Bildung von Schwefelalkalien und schwefelsaurer Salze löst, und dass diese Lösung beim Versetzen mit Säuren Schwefelwasserstoffgas entbindet, und Schwefelmilch niederschlägt. In der Hitze wird das Sinkalin unter Entwickelung eines Methylamingeruchs verkohlt.

Kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Sinkalin sind zerfliessliche Salze.

Das Schwefelcyansinapin zerfällt demgemäss durch Baryt in Schwefelcyanbaryum, sinapinsauren Baryt und in Sinkalin.

$C_{34} H_{25} N_2 S_2 O_{10} + 2 Ba O = Ba + C_2 N S_2, Ba O + C_{22} H_{10} O_8$ und Sinkalin $= C_{10} H_{15} NO_3$.

				In 100 Theilen:
10 At.	Kohlenstoff	750	60	53,10
15 „	Wasserstoff	187,5	15	13,27
1 „	Stickstoff	175	14	12,38
3 „	Sauerstoff	300	24	21,25
1 „	Sinkalin =	1412,5	113	100,00

Hierbei ist es aber noch nicht ermittelt, ob das Schwefelcyansinapin (das alte Sinapin) als sinapinsaures Salz einer aus Sinkalin und Schwefelcyan gepaarten Basis, ähnlich dem Fritzsche'schen Cyanharmalin oder dem Hofmann'schen Cyananilin, zu betrachten ist, oder ob es als die Schwefelcyanverbindung eines Alkaloids, welches die Elemente des Sinkalins und der Sinapinsäure enthält, gelten kann.

Nach in neuester Zeit von Dollfuss angestellten Versuchen unterliegt es kaum noch einem Zweifel, dass das alte Sinapin als die Schwefelcyanverbindung eines gepaarten Alkaloids, auf das der Name Sinapin besonders übertragen werden muss, zu betrachten ist.

Wenn man nämlich zu der concentrirten, heissen Lösung dieses Körpers in Alkohol von 90% etwas conc. Schwefelsäure fügt, so fällt beim Erkalten das in rectangulären Blättchen anschiessende saure Salz derjenigen Basis heraus, als deren Schwefelcyanverbindung das Schwefelcyansinapin zu betrachten ist. Das durch Abwaschen mit absolutem Alkohol von überschüssiger Schwefelsäure und Schwefelblausäure befreite, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigte und bei 100° getrocknete Salz hat die Formel: $C_{32}H_{26}NO_{12} + 2SO_3$.

Die Bildung erhellt aus folgender Gleichung: $C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10}$, $2HO$ und $2SO_3 = C_{32}H_{26}NO_{12} + 2SO_3$ und $H + C_2NS_2$ oder $C_{32}H_{25}NO_{11} + SO_3$, $SO_3 + HO$ und $H + CNS_2$.

				In 100 Theilen:
32 At.	Kohlenstoff	2400	192	58,53
26 „	Wasserstoff	325	26	7,93
1 „	Stickstoff	175	14	4,27
12 „	Sauerstoff	1200	96	29,27
1 „	Sinapin =	4100	328	100,00

Die Basis, das Sinapin im engeren Sinne, lässt sich, der leichten Zersetzbarkeit durch Alkalien halber, nicht im freien Zustande darstellen. Schlägt man aus dem schwefelsauren Salze die Säure sorgfältig durch Baryt nieder, so erhält man eine deutlich alkalische Reaction zeigende Flüssigkeit, welche die meisten Metallsalze fällt,

und beim Verdampfen sich unter anfänglich grüner, dann rother, zuletzt brauner Färbung zersetzt.

Das neutrale schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Salz sind farblose und sehr leicht lösliche Krystallmassen. Erwärmte Lösungen dieser Salze lassen, mit Schwefelcyankalium versetzt, beim Erkalten mit allen Eigenschaften vollständig wiederhergestelltes Schwefelcyansinapin, das alte Sinapin, auskrystallisiren.

Wünschenswerth wäre es gewesen, für die Basis II., das neue Sinapin, eine andere Bezeichnung gewählt zu haben, da hin und wieder Verwechslungen mit dem alten Sinapin nicht ausbleiben dürften.

Valeraldin.

Entdeckt von Beissenhirtz 1854.
Formel: $C_{30} H_{31} N S_4$.

				In 100 Theilen:
30 At.	Kohlenstoff	2250	180	62,28
31 „	Wasserstoff	387,5	31	10,72
1 „	Stickstoff	175	14	4,84
4 „	Schwefel	800	64	22,16
1 „	Valeraldin =	3612,5	289	100,00

Entsteht durch Einwirkung eines Stromes Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser vertheiltes Valeralammoniak, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, als ein dickflüssiges Oel von nicht starkem, unangenehmem Geruch. Es bildet sich diese Basis, analog dem Thialdin, auf folgende Art

$$3 (C_{10} H_{10} O_2 N H_3) + 6 H S = 2 N H_4 S + 6 H O + C_{30} H_{31} N S_4.$$

Salzsaures Valeraldin ($C_{30} H_{31} N S_4 + H Cl$) krystallisirt aus heissem Weingeist in weissen Nadeln.

Silbersalpeter fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes erst weisses Chlorsilber, dann schwarzes Schwefelsilber und zwar dergestalt, dass aller Schwefel, an Silber gebunden, beim Erwärmen der Lösung austritt.

III. Abtheilung.

Basen, welche sich durch Einwirkung von Schwefel- und Selenwasserstoff auf das Aldehyd-Ammoniak erzeugen.

Thialdin.

Entdecker: Liebig und Wöhler 1846.

Der Name Thialdin ist aus *θεῖον* Schwefel und Aldehyd zusammengezogen, die Endung *in* deutet die alkalische Beschaffenheit an.

Formel: $C_{12}\,H_{13}\,N\,S_4$.

				In 100 Theilen:
12 At.	Kohlenstoff	900,0	72	44,17
1 „	Stickstoff	175,0	14	8,58
13 „	Wasserstoff	162,5	13	7,98
4 „	Schwefel	800,0	64	39,27
1 „	Thialdin =	2037,5	163	100,00

Das Thialdin ist gleichfalls eine merkwürdige, sauerstofffreie organische Basis, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie die Essigsäure, und ausserdem Schwefel und die Elemente von Schwefelammonium enthält. Die Bildung des Thialdins ist leicht erklärbar, summarisch genommen besteht der ganze Vorgang darin, dass 3 Aeq. Aldehyd-Ammoniak mit 6 Aeq. Schwefelwasserstoff zusammen =

$$C_{12}\,H_{27}\,N_3\,S_6\,O_6$$

umgesetzt werden in

1 Aeq.	Thialdin	$C_{12}\,H_{13}\,N\,S_4$
6 „	Wasser	$H_6\quad O_6$
2 „	Schwefelammonium	$H_8\,N_2\,S_2$
		$C_{12}\,H_{27}\,N_3\,S_6\,O_6$.

Das Thialdin kann gleichfalls als eine gepaarte Ammoniakbasis, als Ammoniak gepaart mit einem organischen Sulfuret $= NH_3 + C_{12}\,H_{10}\,S_4$ betrachtet werden.

Darstellung: Ein Theil alkohol- und wasserfreies Aldehydammoniak wird in etwa 12 Th. Wasser gelöst, auf jede Unze des ersteren etwa 10 — 15 Tropfen Aetzammoniak hinzugemischt, und langsam ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung geleitet. Etwa nach einer halben Stunde erfolgt Trübung der Flüssigkeit, und es wird eine Menge farbloser, campherähnlicher Krystalle von beträchtlicher Grösse abgesondert. Nach etwa 4—5 Stunden wird die Flüssigkeit wiederum klar, und die Operation ist vollendet. Die Krystalle vom Thialdin sind auf einen Trichter zu schüt-

ten, durch Waschen mit reinem Wasser von Schwefelammonium zu befreien, und hierauf zwischen Fliesspapier auszupressen, um das anhängende Wasser zu entfernen. Die auf diese Weise getrockneten Krystalle sind durch Lösen in alkoholhaltigem Aether (auf 2 Raumtheile Aether 1 Raumtheil Alkohol) zu reinigen. Beim Verdampfen dieser Lösung an der Luft erhält man, wenn die Verdunstung nicht allzuschnell Statt findet, regelmässige, rhombische Tafeln, welche bis zu einem halben Zoll grosse Flächen haben. Die entstandenen Krystalle sind zwischen weichem Fliesspapier zu trocknen. Auch die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefert bei weiterem Verdunsten noch einiges, obschon etwas gelblich gefärbtes Thialdin. Bisweilen ereignet es sich wohl, dass man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in das Aldehyd-Ammoniak kein krystallinisches Thialdin, sondern statt desselben ein farbloses, schweres, übel riechendes Oel erhält. Dieser Körper besteht zwar zum gröfsten Theile aus Thialdin, enthält aber ausserdem einen flüssigen Körper beigemengt, welcher den Schmelzpunkt des Thialdins bis zu der gewöhnlichen Temperatur der Luft erniedrigt. Zur Gewinnung des reinen Thialdins aus demselben läfst man das Oel sich klar absetzen, giefst die obenauf schwimmende, wässerige Lösung, so weit es geschehen kann, sorgfältig ab, und schüttelt den Rückstand, ein Gemenge des Oels und der wässerigen Lösung mit Aether, welcher das Oel sogleich auflöst. Die Aetherlösung lässt sich mit Leichtigkeit von der unteren wässerigen Lösung trennen. Erstere wird in einem gut verschliessbaren Stöpselgefässe mit conc. wässeriger Salzsäure versetzt und gut durchgeschüttelt, wobei sich ein krystallinischer Brei feiner Nadeln, salzsaures Thialdin, bildet. Man befreit diese Krystalle durch Waschen mit Aether von dem beigemengten Oel, setzt zur Zerlegung des salzsauren Salzes, nachdem es getrocknet ist, concentrirtes Ammoniak hinzu, und zieht aus dieser Masse durch Aether bei gelindem Erwärmen das Thialdin aus. Durch Verdunsten an der Luft erhält man aus der ätherischen Lösung Krystalle von reinem Thialdin. Durch Zusatz einer geringen Menge Weingeist wird zwar die Krystallisation etwas verzögert, man erhält aber dadurch grössere, regelmässige, vollkommen durchsichtige Krystalle.

Das Thialdin erscheint in grossen, farblosen, glänzenden, dem Gyps ähnlichen Krystallen, welche das Licht stark brechen, einen eigenthümlichen, aromatischen, unangenehmen Geruch besitzen, bei + 18° ein spec. Gewicht von 1,191 zeigen, bei 43° schmelzen, bei 42° wieder krystallinisch erstarren, und sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen. Es ist in Wasser

wenig, in Alkohol leicht und in Aether sehr leicht löslich; im Pulverform schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Aetherdampf oder an ätherhaltiger Luft zerfliesslich. Mit Wasser destillirt das Thialdin zwar ohne Zersetzung über, jedoch für sich der Destillation unterworfen, wird es dergestalt zersetzt, dass ein sehr übelriechendes, nach längerer Zeit nur partiell erstarrendes Oel übergeht, und ein dicker, brauner, schwefelhaltiger Körper zurückbleibt, es zeigt also in dieser Hinsicht ein dem Aldehyd-Ammoniak ähnliches Verhalten. Wenn ein Thialdinkrystall etwa nur einen Tag lang einer Säuredämpfe haltenden Luft, z. B. in einem Laboratorium, ausgesetzt ist, so bildet sich um den Krystall, obschon in einer gewissen Entfernung von seinen Flächen, eine Hülle feiner Nadeln, welche nach und nach den Krystall gänzlich einschliessen. Das Thialdin reagirt nicht basisch auf Pflanzenfarben, und seine weingeistige Lösung zeigt folgende Reactionen:

Essigsaures Bleioxyd bewirkt anfänglich keine Veränderung, nach kurzer Zeit aber einen gelben, später roth, zuletzt schwarz werdenden Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissen, später gelb, endlich schwarz werdenden Präcipitat; Quecksilberchlorid fällt die Lösung weiss, später gelb, auch Platinchlorid schlägt sie nach einiger Zeit schmutzig gelb nieder. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Thialdin gegen Cyanquecksilber. Es bewirkt in einer Lösung desselben einen weissen Niederschlag, welcher beim Kochen zu schwarzem, amorphem Schwefelquecksilber wird. Wenn dieser Versuch in einer Retorte angestellt wird, so lagern sich an dem oberen Theile und an dem Hals derselben feine, höchst flüchtige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln an. Die Quantität derselben war jedoch so gering, dass Liebig und Wöhler weitere Versuche nicht anstellen konnten. Sie vermuthen jedoch, dass in denselben ein Theil oder auch aller Schwefel durch Cyan vertreten ist. Wenn Thialdin mit Kalkhydrat geglüht wird, so entbindet sich Chinolin. Das Thialdin löst sich in allen Säuren mit Leichtigkeit auf, und bildet mit denselben krystallisirbare Salze. Namentlich sind das salzsaure und salpetersaure Salz durch leichte Krystallisationsfähigkeit und Schönheit ihrer Krystalle bemerkenswerth. Thialdin und auch die Salze desselben werden beim Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, es entsteht Schwefelsilber, und es entbindet sich ein leicht entzündliches, den Geruch und andere Eigenschaften des Aldehyds zeigendes Gas. Die Flüssigkeit enthält salpetersaures Ammoniak.

Salzsaures Thialdin. Das Thialdin löst sich in verdünnter Salzsäure schnell und reichlich, aus der gesättigten, sauer reagirenden

Lösung schiessen beim Verdunsten an der Luft oder nach der Concentration im Wasserbade und Abkühlung ansehnliche, regelmässige, farblose, klare, oft einen Zoll grosse, glänzende Säulen an. Das auf diese Weise dargestellte salzsaure Thialdin ist ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in Weingeist, gar nicht in Aether löslich. Durch Erwärmen steigert sich die Löslichkeit desselben in Wasser und Alkohol, und man erhält beim Abkühlen dieser Lösungen schöne, regelmässige Krystalle. Das trockne Salz wird beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zerlegt, es sublimirt sich Salmiak, und zu gleicher Zeit entbindet sich ein höchst übelriechendes, mit trüber, leuchtender Flamme brennendes Gas. Salpetersaures Silberoxyd fällt die Lösung des salzsauren Thialdins gelb, beim gelinden Erwärmen schwärzt sich der Niederschlag, und es entbindet sich gleichzeitig Aldehyd. Dieser schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Schwefelsilber und Chlorsilber, und in der Flüssigkeit ist der Stickstoffgehalt des Salzes als Ammoniak zurückgeblieben. Die procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist:

C	35,35
H	6,92
N	6,79
S	32,09
Cl	17,14

Die Formel des salzsauren Thialdins ist demgemäss

$$H\,Cl + C_{12}\,N\,H_{13}\,S_4.$$

(Liebig und Wöhler.)

Die Lösung des rohen Thialdins in Salzsäure besitzt, in Folge eines ihr beigemengten, fremdartigen Körpers, einen üblen Geruch und zuweilen auch eine trübe Beschaffenheit. Schütteln mit Aether entzieht jedoch der Flüssigkeit sowohl den üblen Geruch, als auch die trübe Beschaffenheit.

Salpetersaures Thialdin. Zur Darstellung dieses Salzes löst man rohes Thialdin in Aether, und schüttelt mit mässig starker Salpetersäure, wobei die Flüssigkeit ein Krystallmagma bildet, welches mit Aether abzuwaschen, und durch Lösen in Wasser und Umkrystallisiren zu reinigen ist. Auch lässt sich das Salz leicht direct aus Thialdin und verdünnter Salpetersäure darstellen. Es bildet weisse, feine Nadeln, welche sich in Wasser leichter, als das salzsaure Salz, lösen, auch in Alkohol, aber nicht in Aether, sind sie löslich. Beim Erhitzen schmilzt das salpetersaure Thialdin und wird zersetzt.

Carbo-Thialdin.

Entdecker: Redtenbacher und Liebig.

Formel: $C_5 H_5 N S_2$. In 100 Theilen

5 At.	Kohlenstoff	375	30	37,04
1 „	Stickstoff	175	14	17,28
5 „	Wasserstoff	62,5	5	6,17
2 „	Schwefel	400	32	39,51
1 „	Carbo-Thialdin =	1012,5	81	100,00

Wenn man zu einer alkoholischen Lösung des reinen Aldehyd-Ammoniaks Schwefelkohlenstoff setzt, so verliert die Lösung sogleich ihre alkalische Reaction, und unter sehr schwacher Erwärmung scheiden sich schon nach einigen Minuten sehr glänzende, weisse Krystalle ab, welche, nachdem sie mit Alkohol abgewaschen sind, reines Carbo-Thialdin darstellen.

Man erklärt sich die Bildung dieser organischen sauerstofffreien, schwefelhaltigen, sehr schwachen Basis leicht durch die Annahme, dass zu den Elementen des Aldehyd-Ammoniaks ein Aeq. Schwefelkohlenstoff hinzutritt, und zu gleicher Zeit 2 Aeq. Wasser austreten.

1 Aeq. Aldehyd-Ammoniak	$C_4 N H_7 O_2$
1 „ Schwefelkohlenstoff	$C \quad S_2$
	$C_5 N H_7 O_2 S_2$
hievon ab 2 Aeq. Wasser	$H_2 O_2$
bleibt Carbo-Thialdin	$C_5 N H_5 S_2$.

Das Carbo-Thialdin ist in Wasser und kaltem Aether so gut wie unlöslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich und daraus ohne Veränderung krystallisirbar. Aus einer Lösung des krystallinischen Carbo-Thialdins in verdünnter Salzsäure fällen Alkalien das unveränderte Alkaloid, bei längerem Stehen dieser Lösung gerinnt dieselbe zu einem weissgelben, in Wasser unlöslichen Brei, mit einem Ueberschuss von Salzsäure gekocht, zerfällt das Carbo-Thialdin in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Silbersalpeter fällt aus einer Lösung des Carbo-Thialdins einen graulich-schwarzen Niederschlag, welcher sehr bald vollkommen schwarz wird, und sich in Schwefelsilber umgestaltet. Sublimat wird gelblichweiss in dicken, käsigen Flecken, Kupfersalze werden gleichfalls unter Verdickung grau gefällt.

Selenaldin.

Entdecker: Liebig und Wöhler 1846.

Diese organische Basis ist so leicht zersetzbar, dass sie noch keiner genaueren Untersuchung unterworfen werden konnte.

Das Selenaldin bildet sich, wenn in eine mässig concentrirte Lösung von Aldehyd-Ammoniak Selenwasserstoffgas geleitet wird. Das Letztere wird am besten aus einfach Seleneisen und verdünnter Schwefelsäure dergestalt entwickelt, dass man vorher, um die Zersetzung des Selenwasserstoffgases durch die athmosphärische Luft zu verhindern, letztere durch Wasserstoffgas aus dem Apparat austreibt. Das überschüssige, giftige Seelenwasserstoffgas ist in einem Kaliapparate zu condensiren. Nachdem einige Zeit verflossen ist, trübt sich das Aldehyd-Ammoniak, und es setzt sich Selenaldin in Krystallen ab. Sobald sich diese nicht weiter vermehren, muss das zurückgebliebene Seelenwasserstoffgas durch Wasserstoffgas aus dem Apparat verdrängt werden. Letzterer ist auseinander zu nehmen, und die über den Krystallen entstandene Lösung von Selenammonium, welche sich an der Luft sogleich röthet und Selen ababsetzt, vermittelst eines, durch die Glasröhre einfliessenden Stromes von luftfreiem, kaltem Wasser zu verdrängen. Die Krystalle des Selenaldins sind, nachdem sie auf ein Filter gebracht sind, zwischen Löschpapier auszupressen und über Schwefelsäure zu trocknen.

Das Selenaldin erscheint in kleinen, farblosen, an der Luft sogleich gelb werdenden, ohne Zweifel dem Thialdin isomorphen Krystallen. Es besitzt einen schwachen, aber unangenehmen Geruch, und ist in Wasser etwas löslich, aus welchem Grunde das Auswaschen desselben nicht allzu lange fortgesetzt werden darf. Seine wässerigen Lösungen, sowie auch das letzte Waschwasser, trübdn sich alsbald an der Luft, und setzen einen orangegelben Körper ab. Das Selenaldin ist zwar in Alkohol und in Aether leicht löslich, übrigens verhalten sich diese Lösungen, der Luft ausgesetzt, wie die wässerige, so dass wegen dieser leichten Zersetzbarkeit kein krystallisirtes Thialdin aus diesen letzteren Lösungen zu erhalten ist. Beim Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure ist das Selenaldin zwar zum grössten Theile flüchtig, wird aber hierbei in den vorbemerkten, gelben Körper und in Aldehyd-Ammoniak zersetzt, wesshalb die Schwefelsäure schwarz gefärbt und ammoniakhaltig wird. Auch beim Erhitzen für sich ist das Selenaldin unter Entwickelung äusserst übelriechender Producte leicht zersetzbar. Es verhält sich vollkommen als Basis, denn es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, und wird durch Ammoniak aus dieser Lösung wiederum weiss und krystallinisch niedergeschlagen. Auch die salzsaure Lösung erleidet alsbald Zersetzung, sie trübt sich unter Absonderung der gelben Substanz und Verbreitung eines üblen Geruches. Auf ähnliche Weise zersetzt sich das Selenaldin beim Kochen mit Wasser. Es bilden sich gleichzeitig, wie es scheint, bei allen diesen Zer-

setzungen Aldehyd-Ammoniak und der bereits mehrmals genannte gelbe Körper. Letzterer ist orangegelb, amorph, in Weingeist und in Aether unlöslich, und unter kochendem Wasser zu einer rothgelben, lange nachher weich bleibenden Masse schmelzbar. Beim Erhitzen für sich verkohlt es sich, und entbindet ein äusserst übelriechendes, selenhaltiges Oel.

Bei einem Versuche, ein Telluraldin darzustellen, erhielten Liebig und Wöhler mit selenfreiem Tellurwasserstoff aus dem Aldehyd-Ammoniak Tellurammonium und freies Aldehyd.

IV. Abtheilung.

Enthält sauerstoffhaltige Basen, welche sich meistens in den einzelnen Pflanzenfamilien bereits fertig gebildet vorfinden, in fester Gestalt darstellbar, und entweder gar nicht oder nur partiell flüchtig sind. Je nachdem dieselben in den einzelnen Pflanzenfamilien angetroffen werden, kann man in dieser Hauptabtheilung einige Unterabtheilungen aufstellen. Es möchte dieses um so mehr statthaft sein, da sich in dieser vierten Abtheilung eine grössere Anzahl von Alkaloiden vorfindet, als in den anderen drei Abtheilungen zusammen genommen.

Wir stellen folgende Unter-Abtheilungen auf:

1) In den Chinarinden, sowohl den ächten, als unächten, vorkommende Basen. Es kann wohl als bekannt vorausgesetzt werden, dass die ächten Chinarinden Arten der Gattung *Cinchona*, natürliche Familie der *Cinchoneae*, ehemals *Rubiaceae*, die falschen Rinden der Gattung *Portlandia*, *Cosmobuena*, *Exostemma* u. s. w. angehören.
2) In den Papaveraceen vorkommende Basen.
3) In den Solaneen vorkommende Basen.
4) In den Strychnaceen vorkommende Basen; und endlich
5) solche Basen, welche in anderen Pflanzenfamilien angetroffen werden.

I. Unter-Abtheilung der Abtheilung IV.

In den Chinarinden vorkommende Basen.

Cinchonin (Frz. Cinchonine).

Der Name Cinchonin ist von einem Vicekönig von Peru, Don Geronimo Fernandez de Cabrera, Bombadilla von Mendoza, Grafen von Chinchon, entlehnt, dessen am dreitägigen Fieber erkrankte

Gemahlin auf Anrathen des Corregidors von Loxa, Don Juan Lopez de Cannizares, 1638 Chinarinde mit dem besten Erfolg gebrauchte.

Geschichtliches: Die ersten, aus leicht einzusehenden Gründen sehr unvollkommenen chemischen Untersuchungen der Chinarinden wurden von Bacquet angestellt, spätere Untersuchungen sind von Fourcroy. Gomez zu Lissabon stellte 1811 zuerst Cinchonin dar, welches jedoch zu gleicher Zeit von Vauquelin, Duncan, Pfaff, Deschamps und Lauber beobachtet wurde. Pelletier und Caventon, von Houton Labillardiére darauf aufmerksam gemacht, erkannten zuerst die basische Natur des Cinchonins, indem sie die Behauptung aufstellten, dass die Alkaloide in den Chinarinden an eine Säure, Chinasäure, bereits gebildet vorhanden seien, welche Annahme später von Henry dem Sohne und Plisson durch eine Reihe von Versuchen bestätigt wurde. Pelletier und Caventon erhielten 1827 für ihre Entdeckung von der Akademie der Wissenschaften zu Paris den für die Vervollkommnung der Heilkunde gestifteten Montyon'schen Preis.

Die chemische Zusammensetzung des Alkaloids ermittelte zuerst mit Bestimmtheit Liebig; anderweitige Forschungen über dasselbe sind hauptsächlich von Dumas, Stoltze, Regnault, Voretōn, Duflos, Colomb, Badollier, Guilbert und Gerhardt angestelltworden.

Formel für das Cinchonin nach Liebig: $C_{20} H_{12} N O$.

				In 100 Theilen:
20 At.	Kohlenstoff	1500	120	77,93
12 „	Wasserstoff	150	12	7,79
1 „	Stickstoff	175	14	9,09
1 „	Sauerstoff	100	8	5,19
1 „	Cinchonin =	1925	154	100,00

Die neueste, auch von Will für richtig gehaltene Formel des Cinchonins ist nach Laurent: $C_{38} H_{22} N_2 O_2$.

				In 100 Theilen:
38 At.	Kohlenstoff	2850	228	77,55
22 „	Wasserstoff	275	22	7,48
2 „	Stickstoff	350	28	9,53
2 „	Sauerstoff	200	16	5,44
1 „	Cinchonin =	3675	294	100,00

Hlasiwez spricht die Vermuthung aus, dass die Differenzen in den Formeln des Cinchonins in der Verschiedenheit des analysirten Alkaloids ihre Begründung haben möchten, indem bei fractionirter Krystallisation des Cinchonins zwei wesentlich verschiedene Körper erhalten werden. Ausserdem steht fest, dass das Cinchonin des

Handels stets ein braunes, basisches Harz enthält (Chinoidin nach Hlasiwez). Der eben genannte Chemiker hält die Laurent'sche Formel für das Cinchonin, und zwar halbirt, für die richtige.

Das Cinchonin findet sich, an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden, vorzugsweise in der grauen, mit Chinin gemeinschaftlich auftretend in der rothen Chinarinde. Die sogenannte Königschinarinde und die gelbe China enthalten vorzugsweise Chinin. Schwerlich dürften die beiden Alkaloide, Cinchonin und Chinin, gänzlich isolirt in einer der genannten Rinden auftreten.

Ehe zu der speziellen Beschreibung der Darstellung des Cinchonins übergegangen wird, mochte es nicht unzweckmässig erscheinen, eine kurze Erklärung über die Darstellnng der China-Alkaloide zu geben. Die in den Rinden enthaltenen chinasauren und chinagerbsauren Alkaloide sind theilweise leicht zerlegbar, und beim blossen Ausziehen mit Wasser bleibt leicht ein Theil der Alkaloide als basisches chinasaures und chinagerbsaures Salz zurück; es ist desshalb nothwendig, Säure zuzusetzen, um ein vollkommen lösliches China-Alkaloidsalz zu erhalten. Alkalien zerlegen letztere Verbindung, und scheiden die Alkaloide, als in Wasser schwer lösliche Körper, beinahe vollständig aus. Man gibt dem überschüssigen kohlensauren Natron, dem überschüssigen Kalk und der Bittererde desshalb bei dem Fällen der China-Alkaloide entschieden den Vorzug, weil erstens die Basen in dieser Flüssigkeit beinahe unlöslich sind, und weil zweitens viel färbende, die Lauge ganz verdunkelnde Stoffe gelöst bleiben. Ein Theil des ehemals sogenannten Chinarothes (Chinagerbsäure) fällt jedoch gleichwohl mit nieder, bleibt jedoch beim Behandeln mit Alkohol fast ganz ungelöst zurück, während die organischen Basen gelöst werden. Animalische Kohle schlägt den Rest des Chinarothes aus der Lösung vollständig nieder.

Darstellungs-Methode des Cinchonins:

Nach der ältesten Methode von Gomez wird graue Chinarinde mit Alkohol ausgezogen, der Weingeist durch Destilliren entfernt, das zurückbleibende Extract mit Wasser ausgezogen, und aus diesem, durch Verdampfen in die Enge gebrachten Auszug das Alkaloid durch Aetzlauge gefüllt. Die weiteren, von Gomez vorgeschlagenen Reinigungs-Methoden, welche dem damaligen Standpunkt der Wissenschaft entsprachen, sind jetzt als unvollständig zu betrachten, und verdienen keine weitere Berücksichtigung.

Graue Chinarinde (*Huanoco*) oder auch rostfarbige China (*China rubiginosa*) wird viermal mit starkem Alkohol in der Wärme ausgezogen, die vereinigten alkoholischen Auszüge werden mit Wasser versetzt, und sämmtlicher Alkohol durch Destillation entfernt. Der

aus der Retorte entfernte und auf ein Filter gebrachte Rückstand muss so lange mit schwach alkalischem Wasser abgewaschen werden, als dasselbe noch gefärbt abläuft. Der Rückstand auf dem Filter, welcher grösstentheils unreines Cinchonin ist, muss in verdünntem Chlorwasserstoff gelöst, und die gelbgefärbte Lösung vermittelst Bittererde in der Wärme zersetzt werden. Es sondert sich hierbei ein aus Cinchonin, Chinin und Bittererde bestehender Niederschlag ab, letzterer muss ausgewaschen. getrocknet, mit Alkohol gekocht, und die alkoholische Lösung verdunstet werden. Es scheidet sich hierbei zuerst krystallinisches Cinchonin aus, während das Chinin noch in der Lösung enthalten ist. In vollkommen gereinigtem Zustande erhält man das Cinchonin durch Abspülen mit kaltem Aether (Pelletier und Caventou).

Gröblich pulverisirte graue Chinarinde wird mit 8 — 10 Theilen Wasser, welchem 5% Schwefelsäure und 12% Salzsäure hinzugefügt sind, ausgekocht, und dieses Verfahren ein auch zweimal wiederholt. (Cinchonin ist überhaupt schwerer löslich, als Chinin, und es muss demgemäss die zu bearbeitende Rinde mehrmals mit dem kochenden, säurehaltenden Wasser bis zur Erschöpfung ausgezogen werden.) Die erhaltenen und klar gewordenen Abkochungen müssen unter stetem Umrühren so lange mit Kalkmilch versetzt werden, bis die Flüssigkeit alkalische Reaction zeigt. Der Vorschlag mit Kalkmilch statt mit Aetzkalk zu fällen, ist zuerst von Arnaud gemacht worden. Der entstandene Niederschlag ist auf einem Seihetuch zu sammeln, mehrmals mit kaltem Wasser abzuwaschen, hierauf auszupressen und zu trocknen. Die trockene Masse ist einigemal mit Alkohol von 0,836 spec. Gewicht auszukochen, durch welches Verfahren Cinchonin und Chinin gelöst werden. Sodann ist die geistige Flüssigkeit mit etwas Wasser zu vermischen, und der Alkohol vollständig durch Destillation zu entfernen. Der Rückstand muss mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, und ein geringer Ueberschuss derselben zugesetzt werden, es entstehen hiebei saure Salze, deren Lösung bis zu einem bestimmten Grade abzudampfen ist. Das schwerer lösliche Chininsalz scheidet sich zuerst aus, während das leichter lösliche Cinchoninsalz noch in der Flüssigkeit enthalten ist. Die schwefelsauren Salze müssen endlich durch ein Alkali zerlegt, die ausgeschiedenen Basen in Weingeist gelöst, und durch wiederholtes Umkrystallisiren, wobei sich zuerst das Cinchonin absondert, rein erhalten werden (Henry). Auch durch Aether, welcher das Chinin, nicht aber das Cinchonin, löst, lassen sich beide Basen trennen.

Grob gestossene graue Chinarinde muss mit dem sechsfachen Gewichte Kalkwasser so lange eingekocht werden, bis eine breiartige

Masse entstanden ist. die Rinde muss hierauf ausgepresst, und dieses Verfahren mit Kalkwasser mehrmals wiederholt werden. Dann wird die Rinde mit Wasser, welchem $^1/_{16}$ ihres Gewichtes Salzsäure zugesetzt ist, zu einem Breie angerührt, und 24 Stunden lang bei 50° digerirt. Die Lösung ist abzuseihen, die Rinde abermals mit saurem Wasser zu behandeln, und aus den Flüssigkeiten, nachdem sie durch gelindes Erwärmen concentrirt sind, müssen beide Alkaloide durch Kali gefällt werden. Man trennt das so erhaltene Gemenge beider Alkaloide durch Lösen in Weingeist oder durch Umgestalten in schwefelsaure Salze oder auch durch Behandeln mit Aether, wie dieses bereits angegeben worden ist. Man erhält aus 16 Unzen Rinde durchschnittlich $1^1/_2$—2 Drachmen Cinchonin (Stoltze).

Auch kann man das Chinin statt mit reinem schwefelsaurem Wasser mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und Wasser (auf 1 Th. Rinde, 5 Th. Wasser mit $^1/_{100}$ Schwefelsäure und $^2/_{300}$ Salzsäure) kochend ausziehen, und hierauf mit Kalk fällen (Stratingh.) Es gewährt diese Methode den Vortheil, dass der mit Weingeist auszuziehende Niederschlag, in Folge der Löslichkeit des Chlor-Calciums in Wasser, weniger voluminös ist.

Dessgleichen kann man den Chinaauszügen $^1/_{20}$ der in Arbeit genommenen Rinde schwefelsaure Bittererde zusetzen, und hierauf, so lange als noch Fällung entsteht, mit verdünntem wässerigem Kali versetzen. Mit dem Niederschlage und der Flüssigkeit wird im Allgemeinen, wie bereits oben vorgeschrieben, verfahren.

Hermann zieht die China mit Salzsäure und Wasser auf die vorgeschriebene Weise aus, und verdampft die saure Flüssigkeit bis zu einem spec. Gewicht von 1,1091. Um Cinchonin, sowie auch Chinin, zu reinigen, versetzt derselbe den so weit verdampften Auszug mit Zinnsolution, bis er eine hell weingelbe Färbung zeigt, und fällt dann das Zinn vollständig mit einer Schwefelkaliumlösung. Andererseits ist aber sehr darauf zu achten, dass kein Ueberschuss des letzteren zu der Flüssigkeit gesetzt wird, indem sonst die Alkaloide partiell oder vollständig niedergeschlagen werden können. Nach einigen Tagen ist der Auszug beinahe wasserhell, und aus der filtrirten Flüssigkeit können Cinchonin, sowie auch Chinin, mit Aetzkali niedergeschlagen werden. Die weitere Behandlung des sorgfältig ausgewaschenen Niederschlages mit Alkohol geht aus dem oben Mitgetheilten zur Genüge hervor. Wittstock schlägt vor, die Colatur vor dem Verdampfen mit etwas Kali zu versetzen (auf 6 Theile der verwandten Salzsäure 2 Theile), um die Säure partiell abzustumpfen, und verdampft bis auf 2 Theile Flüssigkeit, die in Arbeit

genommene Rinde = 1 genommen. Dann wird filtrirt, wobei namentlich viel unlöslich gewordenes sogenanntes Chinaroth, modificirte Chinagerbsäure, zurückbleibt, und es wird endlich, wie bereits mehrfach angegeben, mit Kalk und Alkohol behandelt.

Auch kann man die China, wie oben vorgeschrieben, mit schwefelsaurem Wasser ausziehen, in dem klaren Auszug $^1/_{12}$ der in Arbeit genommenen China Alaun auflösen, und denselben mit $^1/_4$ der verwendeten China einfach kohlensauren Kalis, welches in seinem fünffachen Gewicht Wasser gelöst ist, oder auch kurzweg so lange mit Kalilauge versetzen, als noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag wird, wie bekannt, mit Alkohol u. s. w. behandelt. Stratingh empfiehlt diese Methode als sehr vortheilhaft, doch entscheiden sich Liebig und andere Autoritäten für das Ausziehen mit Salzsäure und Fällen mit Kalk oder kohlensaurem Natron. Das letzt genannte Fällungsmittel ist besonders von Calvert empfohlen worden, und verdient allerdings vor dem Kalk insofern noch den Vorzug, als das Cinchonin in Kalkwasser und Kalkmilch nicht unlöslich ist.

Auch aus bereits ausgekochter China kann noch Cinchonin gewonnen werden. Man feuchtet zu diesem Zwecke die Rinde mit verdünnter Schwefelsäure an, und zieht mit warmem Wasser, welchem $^1/_{200}$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, in der Real'schen Presse so lange aus, als das Durchlaufende noch einen bitteren Geschmack zeigt. Weniger zweckmässig möchte es sein, die ausgekochte Rinde mit schwefelsaurem oder salzsaurem Wasser geradezu zu digeriren. Die weitere Behandlung dieser Auszüge ist natürlich, wie oben angegeben.

Im Allgemeinen verdienen von den vielen Methoden, Cinchonin darzustellen, die von Henry und Stoltze den Vorzug, wenn sie gleich, wegen der oben bemerkten Löslichkeit des Alkaloids in Kalkmilch und Kalkwasser, nicht die volle Ausbeute desselben geben.

Beim langsamen Verdampfen einer weingeistigen Lösung schiesst das wasserfreie Cinchonin in farblosen, schiefen, rhombischen Prismen oder dünnen, glänzenden, vierseitigen Nadeln an, beim raschen Verdampfen einer derartigen Lösung bleibt es als ein weisses, geruchloses, luftbeständiges Pulver zurück, welches das Licht stark bricht. Der Geschmack des Cinchonins ist eigenthümlich bitter, sowie auch die Lösungen desselben den eigenthümlichen, bitteren Geschmack der Chinarinde in einem hohen Grade zeigen. In kaltem Wasser ist das Cinchonin kaum und nur sehr schwierig löslich, 2500 Th. siedenden Wassers lösen einen Theil Cinchonin, nach dem Erkalten opalisirt eine derartige Lösung, Aether; fette und ätherische

Oele, namentlich Steinöl und Terpenthinöl lösen gleichfalls nur eine äusserst geringe Menge Cinchonin. Alkohol löst, namentlich beim Erwärmen, die genannte Salzbase ziemlich leicht, 33 Theile starker Weingeist lösen einen Theil Cinchonin. Beim Erkalten einer warmen geistigen Lösung schiesst, wie schon oben bemerkt, das Alkaloid zum grossen Theile an. Das Cinchonin schmilzt etwas schwieriger, als das Chinin, und zwar bei 165°, nach dem Erkalten bildet es eine krystallinische Masse, ohne hiebei Verlust zu erleiden. Wenn man nach Böttger gepulvertes, trocknes Cinchonin auf einer Metallplatte oder auf einem Stückchen schwarzen Papiers in einer dünnen Lage ausbreitet und vermittelst einer gewöhnlichen Spirituslampe, welche in einem verschliessbaren, blechernen Kästchen befindlich ist, einer gelinden Erwärmung aussetzt, und sodann das Kästchen vermittelst eines Schiebers rasch verschliesst, so phosphorescirt das Cinchonin an einem dunklen Orte ziemlich lange, nicht selten einige Minuten. Es beginnt dieses, nur bei abnehmender Temperatur, etwa nach einem Zwischenraume von 30 — 40 Secunden wahrnehmbare Phänomen zunächst an den äussersten Rändern des Alkaloids, und schreitet stufenweise bis zur Mitte fort. Früher schon hatten Callaud und Jonas einfach das Phosphoresciren der schwefelsauren Salze des Cinchonins und Chinins beim schwachen Erwärmen beobachtet. Uebrigens phosphorescirt das schwefelsaure Chinin länger und glänzender, als das Cinchoninsalz. Das Cinchonin zeigt ein, vor den übrigen Alkaloiden ausgezeichnetes Verhalten gegen das polarisirte Licht, indem es dasselbe nach rechts ablenkt (Bouchardat.) Conc. Salpetersäure und Schwefelsäure zeigen in der Kälte weder lösende noch verändernde Einwirkung auf das Cinchonin, hingegen wird es, bei gleichzeitiger Anwendung von Wärme, von der letzteren anfänglich braunroth, später unter Verkohlung schwarz gefärbt. Wenn das Cinchonin über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so sublimirt es unter Verbreitung eines gewürzhaften Geruches partiell unverändert und zwar in weissen Nebeln, welche sich an kalte Körper in sehr trockenen Flocken oder in glänzenden Nadeln anlegen, partiell erleidet es, unter Entstehung ammoniakalischer Producte Zersetzung, wobei die zurückbleibende Kohle bei noch stärkerer Erhitzung, ohne Rückstand zu hinterlassen, langsam beim Glühen verglimmt (Prüfung auf seine Reinheit.)

Bei dem Kochen des schwefelsauren Cinchonins mit Bleihyperoxyd unter tropfenweisem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Zerstörung des Cinchonins, also durch Einwirkung des Sauerstoffes *in statu nascenti* (*à l'etat naissant*) auf das Alkaloid, erzeugt sich nach Marchand in der Lösung ein neuer, eigen-

thümlicher Körper, das Cinchonetin. Die Zersetzung des Cinchonins ist vollendet, sobald eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Kali oder Ammoniak nicht mehr getrübt wird. Zur Darstellung des Cinchonetins muss, nachdem alle überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und die in der Flüssigkeit etwa enthaltenen Spuren von Bleioxyd durch Hydrothionsäure entfernt sind, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockene verdampft werden. Das Cinchonetin besitzt eine tief violette, bei durchscheinendem Lichte rothgelbe Färbung, ist amorph, bitter schmeckend, und schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung weisser, ammoniakalischer, mit russiger Flamme brennbarer Dämpfe, wobei zu gleicher Zeit eine schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt. Das Cinchonetin ist in Wasser nicht nur mit rother Farbe löslich, sondern sogar zerfliesslich, dessgleichen löst es Alkohol, nicht aber Aether, die wässerige Lösung wird durch Bleiessig violett gefällt, der Niederschlag erleidet jedoch an der Luft schnelle Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cinchonetin mit rother Farbe und ohne Zersetzung auf, Wasser bewirkt in dieser Lösung keine Fällung, Alkalien lösen gleichfalls unter purpurrother, später schmutziggelb werdender Färbung; Säuren scheiden kein Cinchonetin aus dieser Lösung. Durch Chlor wird augenblickliche Entfärbung des Cinchonetins bewirkt.

Wenn man Chlorgas in fein vertheiltes Cinchonin enthaltendes Wasser leitet, so entsteht eine dunkelrothe Lösung, und bei längerer Einwirknng des Chlorgases sondert sich aus derselben ein rother, klebriger Körper ab, welcher aus einer alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten als eine ziegelfarbene, einigermassen krystallinische Substanz zurückbleibt (Pelletier). Wenn jedoch 10 Centigramm Cinchonin in 40 Gramm destillirten Wassers gelöst, und der Lösung nur einige Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt werden, so bewirkt nach Lepage Chlorgas selbst bei längerem, etwa 10 Minuten dauernden Einströmen weder Trübung noch Färbung.

Beim Erhitzen des Cinchonins mit einer sehr concentrirten Kalilauge oder auch beim Behandeln desselben mit schmelzendem Kali entsteht unter Wasserstoffgas-Entwickelung Chinolin und im Rückstande bleibt kohlensaures Kali.

1 At. Cinchonin: $C_{20}\,H_{12}\,NO$		1 At. Chinolin: $C_{19}\,H_9\,N$
u. 1 „ Wasser: HO bilden		1 „ Kohlensäure: $C\,O_2$
		4 „ Wasserstoff H_4
		$C_{20}\,H_{12}\,NO + HO$.

Das Cinchonin ist nicht nur mit Säuren verbindbar, und bildet mit denselben basische, neutrale und saure Salze, sondern zeigt auch im gelösten Zustande gegen geröthetes Lackmuspapier alkalische

Reaction. Die Cinchoninsalze, dem Wesentlichen nach schon von Pelletier und Caventou mit Genauigkeit untersucht, sind meistens leicht krystallisirbar, in Wasser und Alkohol im Allgemeinen leichter löslich, als die analogen Chininsalze, in Aether hingegen fast unlöslich, und besitzen einen stark bitteren, den Chinarinden ähnlichen Geschmack. Ihre Hauptreactionen sind nach Planta folgende: Reine und kohlensaure Alkalien, eben so phosphorsaures Natron bewirken weisse und pulverförmige Fällung, der Niederschlag ist in einem Ueberschuss der Fällungsmittel nicht merklich löslich. Der durch reine Alkalien bewirkte Niederschlag erweicht beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht harzähnlich, sondern behält pulverige Beschaffenheit, und ist in Aether nicht löslich (Unterschied von Chinin).

Chlorgold bewirkt einen schwefelgelben, pulverartigen, Chlorplatin einen sehr dichten, weissen, gleichfalls pulverförmigen, in Salzsäure ziemlich leicht löslichen, Quecksilberchlorid einen weissen, pulverförmigen, in Salzsäure leicht, in Salmiak schwer löslichen Niederschlag. Wenn man gleiche Gewichtstheile Cinchonin und Quecksilberchlorid in der erforderlichen Menge starken Weingeistes löst, die Cinchoninlösung mit Salzsäure versetzt, und beide Lösungen unter stetem Umrühren mischt, so erhält man nach wenigen Augenblicken eine Menge kleiner Krystallnadeln, welche fast unlöslich in mässig starkem Alkohol und Aether, so wie auch in kaltem Wasser, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und etwas erwärmtem wässerigen Weingeist sind. Es besteht dieses Doppelsalz nach Hinterberger aus: $C_{38}\,H_{22}\,N_2\,O_2 + 2\,H\,Cl + 2\,Hg\,Cl$. Rhodankalium erzeugt in Cinchoninsalzen einen weissen, pulverartigen, später glänzende Blättchen bildenden Niederschlag.

Aehnlich als das eben genannte Reagens verhält sich Jodkalium, doch bildet der Niederschlag federartige, concentrisch gruppirte, zu Kugeln vereinigte Krystalle. Jodtinctur fällt dicht kermesbraun, Pikrinsäure pulverig, dicht und schwefelgelb. Gallustinctur gibt einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag, welcher auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zwar verschwindet, auf Zusatz von mehr Säure aber wiederum hervortritt. Kleesaure und weinsteinsaure Salze bewirken gleichfalls Fällung. Bei einer schwachen Ansäuerung der gelösten Cinchoninsalze durch Weinsteinsäure wird aus der Lösung das Cinchonin durch doppelt kohlensaure Alkalien nach Oppermann gefällt (Unterscheidungsmittel von Chininsalzen.) Dessgleichen verhindert Weinsteinsäure nicht die Reaction der Gallustinctur auf Cinchonin. Eine violette Lösung des mangansauren Kalis fällt die Cinchoninsalze grün (Duflos). Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert das Cinchonin keine grüne Verbindung, wie dieses das Chinin

thut. Ferner werden die wässerigen Lösungen der Cinchoninsalze nicht durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxyd getrübt, wodurch sie sich gleichfalls von den Chininsalzen unterscheiden. Wässerige Lösungen der Cinchoninsalze werden nach meinen eigenen Erfahrungen allerdings nicht durch eine wässerige Lösung des Silbersalpeters getrübt, dagegen geistige Lösungen der genannten Salze auf Zusatz des erwähnten Fällungsmittels nach Verlauf von längerer Zeit einen bräunlichen Niederschlag, wahrscheinlich in Folge der Reduction des Silbersalzes, absetzen lassen.

Salzsaures Cinchonin. Bildet weisse, seidenglänzende, baumartig verzweigte, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, bei 100° schmelzbare Nadeln. Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Cinchonin ein unlösliches, leicht schmelzbares Doppelsalz. Nach Regnault krystallisirt es in durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, und besteht nach Hinterberger aus 1 Aeq. salzsaurem Cinchonin + 2 Aeq. Quecksilberchlorid. Die Platindoppelverbindung hat eine hellgelbe, beinahe weisse Farbe, ist nach Gerhardt aus $Ci + H\,Cl + Pt\,Cl_2$ zusammengesetzt, und löst sich nach Duflos in 500 Theilen Wasser. Wenn man einen Chlorstrom in eine warme und conc. Lösung von salzsaurem Cinchonin leitet, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallinisches, schweres Pulver ab, durch Umkrystallisiren desselben erhäll man reines salzsaures gechlortes Cinchonin, welches dem salzauren Cinchonin isomorph ist. Ammoniak scheidet aus dem salzsauren gechlorten Cinchonin die Basis ab, Laurent schlägt für sie die Formel $C_{38}\,H_{20}\,Cl_2\,N_2\,O_2$ vor. Das Platindoppelsalz dieser Basis bildet nach Laurent ein blassgelbes Pulver.

Bei der Einwirkung von Brom auf feuchtes salzsaures Cinchonin bleibt, nachdem man den Ueberschuss des Broms mit ein wenig Alkohol entfernt hat, ein Rückstand von brom- und chlorwasserstoffsaurem gebromten Cinchonin + $1^1/_2$ fach gebromtem Cinchonin. Aus einem alkoholischen Auszug des Rückstandes scheidet Ammoniak gebromtes Cinchonin ab. Die Formel desselben ist nach Laurent: $C_{38}\,H_{21}\,Br\,N_2\,O_2$.

Das anderthalb gebromte Cinchonin ist in dem mit Alkohol behandelten Rückstand zurückgeblieben, kann durch Wasser ausgezogen werden, und wird durch Ammoniak als ein weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Beim Uebergiessen des salzsauren Cinchonins mit überschüssigem Brom und etwas Wasser, Erwärmen einige Zeit hindurch, Lösen in kochendem Wasser, Versetzen der filtrirten Lösung mit Alkohol, Erwärmen und Neutralisiren mit Ammoniak hat Laurent neuerdings eine anderweitige Brom-Verbindung des Cin-

chonins erhalten. Er bezeichnet diesen neuen Körper, dessen Formel $C_{38} H_{20} Br_2 N_2 O_2$ ist, mit dem Namen Bibromcinchonin. Es ist derselbe farblos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Weingeist, und bei 200° unter Aufblähen und Schwärzung zerstörbar. Beim Verdunsten einer Lösung dieser neuen Basis erhält man ein Hydrat in Oktaëdern mit rectangulärer Basis, welche 2 Aeq. Wasser enthalten. Salzsaures Bibromcinchonin bildet kurze Prismen oder vielmehr rhombische Tafeln, und ist in Wasser wenig löslich.

Jodwasserstoffsaures Cinchonin. Schiesst aus einer heissen, concentrirten Lösung in durchsichtigen, perlmutterartig-glänzenden, anfänglich wenig, später aber metallisch und bitter schmeckenden Nadeln an, welche in Wasser ziemlich leicht löslich und daraus krystallisirbar sind. Nach Caillot gibt das jodwasserstoffsaure Cinchonin mit Cyanquecksilber und Quecksilber-Chlorid käseähnliche Niederschläge von Doppelsalzen. Wenn man einen Theil Jod und 2 Theil Cinchonin zusammenreibt, dieses Gemenge mit Alkohol von 36° in der Wärme behandelt, und die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, so sondern sich nach Pelletier's Angabe zuerst dunkel-schwarzgelbe, im pulverisirten Zustande heller aussehende Blättchen von Cinchonin-Jodür (?) ab, später gegen Ende der Verdampfung schiesst jodwasserstoffsaures Cinchonin in schwammartigen Krystallen an, welches letztere Salz durch Behandeln mit Wasser von der ersten Verbindung getrennt werden kann. Das Cinchonin-Jodür besitzt folgende Zusammensetzung:

		In 100 Theilen:
1 At. Jod	1578	29,07
2 „ Cinchonin	3850	70,93
	5428	100,00

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, nur spärlich in heissem, dagegen reichlich in Alkohol und Aether löslich, seine Lösungen schmecken schwach bitter. Sowohl durch verdünnte Säuren, als auch durch wässerige Alkalien wird das Cinchonin-Jodür nach und nach vollständig zersetzt. Wenn zu einer Lösung des jodwasserstoffsauren Cinchonins gelöste Jodsäure oder auch gelöstes jodsaures Cinchonin, und sodann eine Säure gesetzt werden, so werden Jod und Cinchonin-Jodür abgesondert.

Frisch gefälltes Cinchonin wird reichtich von verdünnter Flusssäure aufgenommen, und aus der, durch Verdampfen concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in 4seitigen Säulen mit rhomboidalem Querschnitt und aufgesetzten 4seitigen Pyramiden; besonders schön krystallisirt es aus verdünntem, schwierig aber aus starkem Alkohol. Das flusssaure Cinchonin wird beim Erhitzen schön purpurroth, gibt

ein rothes Sublimat, entwickelt Flusssäure und wird verkohlt (Elderhorst).

Chromsaures Cinchonin. Beim Vermischen einer kalten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin mit einer ebenfalls kalten Lösung von zweifach chromsaurem Kali entsteht chromsaures Cinchonin als ein gelber, amorpher, am Glase fest haftender Niederschlag; nach längerer Zeit bilden sich in der Lösung auch gelbe, prismatische Krystalle. Bei Anwendung warmer Lösungen schmilzt der Niederschlag zu einer gelbbraunen, klebenden, sehr zähen Masse (Elderhorst).

Basisch schwefelsaures Cinchonin. Erhält man beim Lösen des unreinen Cinchonins in verdünnter Schwefelsäure, wobei man sorgfältig einen Ueberschuss der letzteren vermeidet, oder besser, wenn reines Cinchonin unmittelbar in der verdünnten Säure bis zur völligen Neutralität gelöst, und das Salz aus der Lösung durch Verdampfen krystallisirt wird. Dieses von Regnault analysirte, luftbeständige Salz krystallisirt in perlmutterartig-glänzenden, wasserhellen, luftbeständigen Säulen mit rhombischer Basis und zweiflächiger Zuspitzung oder mit gerade angesetzter Endfläche, bisweilen auch in weissen, glänzenden, unregelmässigen Blättern. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 54 Th. Wasser, dessgleichen ist es in $6^1/_2$ Th. Alkohol von 0,85 spec. Gewicht, in $11^1/_2$ Th. absoluten Alkohols, nicht aber in Aether löslich. Bei einer Temperatur von 100^0 schmilzt es wie Wachs, lässt bei 140^0 seine 2 At. Wasser entweichen, und ist bei noch mehr gesteigerter Temperatur zersetzbar.

Durch Zusatz von mehr Schwefelsäure entsteht einfachsaures oder neutrales schwefelsaures Cinchonin. Schiesst aus der concentrirten, wässerigen Lösung, welche so weit abgeraucht ist, dass sie ein dünnes Salzhäutchen bildet, in regelmässigen, farblos-durchsichtigen Oktaëdern mit rhombischer Basis an. Es sind dieselben leicht parallel der grösseren Axe spaltbar, und sie erscheinen auf der Spaltungsfläche glatt und glänzend. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin ist ein in Wasser sehr leicht, nämlich in 0,46 Th. desselben, in 0,9 Alkohol von 0,85, in einem Theil absolutem Alkohol, dagegen in Aether nicht lösliches Salz. Die Krystalle desselben verwittern an trockener Luft, und verlieren in der Wärme $15{,}5^0/_0$ Wasser.

Unterschwefelsaures Cinchonin kann auf ähnliche Weise, wie das entsprechende Chininsalz, welchem es überhaupt analog ist, dargestellt werden.

Salpetersaures Cinchonin. Es sondert sich aus einer gesättigten Lösung in ölartigen, nachher anfänglich wachsartig erstarrenden Tropfen ab. Nach einigen Tagen bilden sich unter Wasser aus denselben perlmutterglänzende, rectanguläre, auf der Basis schief

aufgesetzte Säulen; dieselben haben zwei Durchgänge, und sind nach denselben leicht parallel mit diesen Flächen spaltbar.

Phosphorsaures Cinchonin ist ein dem vorigen Salze sich ähnlich verhaltendes, schwierig krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

Arseniksaures Cinchonin ist ein schwer krystallisirbares, ausserordentlich leicht lösliches Salz.

Chlorsaures Cinchonin bildet ansehnliche, glänzend weisse, voluminöse, büschelförmig vereinigte Nadeln. Zeigt übrigens ein dem chlorsauren Chinin analoges Verhalten.

Basisches jodsaures Cinchonin. Bildet nach Serullas sehr feine, büschelförmig-vereinigte, weisse, asbestartig-glänzende Krystalle, welche in Alkohol löslich, in Wasser sehr leicht löslich sind, und bei 100° heftig verpuffen. Procentische Zusammensetzung nach Serullas und Pelletier: 33,85 Jodsäure und 65,15 Cinchonin.

Kohlensaures Cinchonin existirt nach Langlois, der es in neuester Zeit, ähnlich wie das kohlensaure Chinin, dadurch dargestellte, dass er einen Strom von kohlensaurem Gas durch frisch gefälltes, mit Wasser angeriebenes Cinchonin trieb. Die früheren Angaben, dass dieses Salz aus löslichen Cinchoninsalzen vermittelst kohlensaurer Alkalien niedergeschlagen werde, so wie, dass reines Cinchonin Kohlensäure aus der Luft absorbire, sind irrig.

Ameisensaures Cinchonin bleibt bei dem Verdampfen der Lösung als eine syrupdicke, zu seidenglänzenden Nadeln erstarrende Masse zurück.

Essigsaures Cinchonin. Wenn man eine Lösung von Cinchonin in überschüssiger Essigsäure der freiwilligen Verdunstung überlässt, so bleibt saures Salz als eine gummiähnliche Masse zurück, die neutrale Verbindung hingegen bildet nach dem Abdampfen körnige Krystalle. In der Lösung zeigt dieses Salz stets saure Reaction, und zerfällt durch Zusatz von Wasser partiell in saures und basisches Salz.

Kleesaures Cinchonin fällt aus gelösten Cinchoninsalzen auf Zusatz von kleesaurem Kali nieder, und ist ein weisses, in siedendem Wasser, Alkohol und überschüssiger Kleesäure lösliches Pulver.

Das weinsaure Cinchonin kann auf ähnliche Weise, wie das kleesaure Salz, dargestellt werden, ist übrigens in Wasser leichter löslich.

Das chinasaure Cinchonin ist in Wasser leicht, etwas weniger in Alkohol löslich, und enthält nach Baup 4 At. Wasser. Krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, welche strahlenförmige, nach und

nach, obschon langsam, undurchscheinend werdende Häufchen bilden. Das unreinere Salz krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Körnern.

Gallussaures Cinchonin verhält sich wie das analoge Chininsalz, ist in kochendheissem Wasser löslich. Die Lösung opalisirt beim Erkalten, und lässt körnige, durchscheinende Krystalle ablagern.

Harnsaures Cinchonin entsteht, wenn Harnsäure und ein Ueberschuss von frisch gefälltem Cinchonin mit vielem Wasser längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, und heiss filtrirt werden. Dieses Salz krystallisirt in 3—4 Linien langen Prismen, unter welchen dem Harmotom ähnliche Zwillinge zu bemerken sind, wird beim Erhitzen verkohlt, wobei sich die Producte der Säure und Base entwickeln, und löst sich in Wasser, wie auch in heissem Alkohol und Aether ziemlich schwer. Das harnsaure Cinchonin zeigt, sowie das gelbe Quecksilberjodid, beim Trocknen sowohl in der Wärme, als auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, unter Annahme einer gelben Farbe und Zerspringung seiner Krystalle eine unaufhörliche Bewegung, welcher Zustand nicht nur unter dem Microscop, sondern bei einer etwas grösseren Menge von Krystallen schon mit blossen Augen wahrnehmbar ist (Elderhorst).

Oxalursaures Cinchonin bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Parabansäure mit überschüssigem Cinchonin in der Siedhitze, die Lösung trocknet zu einer gelben, durchsichtigen Masse ein, welche nach und nach weiss und krystallinisch wird. Kochende Salzsäure löst sich unter Entwickelung von Kleesäure (Elderhorst).

Cyansaures Cinchonin, erhalten durch directe Verbindung, bildet flache, vierseitige, geschobene Säulen, und ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich (Elderhorst).

Hippursaures Cinchonin ist nach Elderhorst ein ganz unkrystallisirbares Salz.

Schwefelblausaures Cinchonin krystallisirt nach Dolfuss in wasserhellen, glänzenden Nadeln, welche kein Wasser enthalten.

Ferrocyanwasserstoffsaures Cinchonin bildet ein in Alkohol sehr schwer lösliches, krystallinisches, orange- oder citrongelbes Salz. Formel nach Dolfuss: $C_{38} H_{22} N_2 O_2 + 2 (Cfy H_2) + 4$ aq.

Ferridcyanwasserstoffsaures Cinchonin bildet schön citrongelbe, harte, spiessige Krystalle. Formel nach Dolfuss: $C_{38} H_{22} N_2 O_2 + 2 Cfy + H_3 + 4$ aq.

Chinin (Franz. Quinine).

Synonyme: Kinin, Quinin, Chinastoff, Chinaharz.

Das Chinin wurde von Pelletier und Caventou beinahe zu gleicher Zeit dargestellt.

Aelteste Formel nach Pelletier und Dumas: $C_{60}\ H_{30}\ N_3\ O_6$.
Formel nach Liebig: $C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2$.

					In 100 Theilen:
20 At.	Kohlenstoff		1500	120	74,39
12 „	Wasserstoff		150	12	7,25
1 „	Stickstoff		175	14	8,62
2 „	Sauerstoff		200	16	9,74
1 „	Chinin	=	2025	162	100,00

Formel nach Laurent: $C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_4$.

					In 100 Theilen:
38 At.	Kohlenstoff		2850	228	73,55
22 „	Wasserstoff		275	22	7,10
2 „	Stickstoff		350	28	9,03
4 „	Sauerstoff		400	32	10,32
1 „	Chinin	=	3875	310	100,00.

Formel nach Regnault: $C_{41}\ H_{25}\ N_2\ O_4$; wofür in neuester Zeit Strecker als den richtigen Ausdruck: $C_{40}\ H_{24}\ N_2\ O_4$ setzt.

					In 100 Theilen:
40 At.	Kohlenstoff		3000	240	74,07
24 „	Wasserstoff		300	24	7,40
2 „	Stickstoff		350	28	8,65
4 „	Sauerstoff		400	32	9,88
1 „	Chinin	=	4050	324	100,00

Das Chinin kommt in allen ächten Chinarinden, vorzüglich in der sogenannten Königschinarinde (*China regia vera seu Calisaya*) vor, und kann aus derselben ganz nach den bereits bei dem Cinchonin angegebenen Darstellungs-Methoden im Grossen erhalten werden.

Schnell, rein und im Kleinen ist das Chinin darstellbar, wenn eine Lösung des basisch schwefelsauren Chinins, welche mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, durch Aetznatronlauge zersetzt, der Niederschlag abfiltrirt, wohl ausgewaschen und getrocknet wird.

Das aus den wässerigen Lösungen des sauren schwefelsauren Chinins durch Ammoniak niedergeschlagne Chinin bildet weisse, käsige Flocken, welche beim Trocknen schwach gelbliche Färbung annehmen. Wird es bei 40° in fast wasserfreiem Alkohol gelöst, und die Lösung an einem kühlen, trocknen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bildet es nach Pelletier seidenglänzende Büschel ohne bestimmte Form, dagegen schiesst es in schönen, sehr feinen, seidenartig-glänzenden Nadeln an, wenn zu der warm gesättigten, alkoholischen Lösung etwas Ammoniak gesetzt

wird, oder auch, wenn nach Henry und Delondre die geistige Lösung bis zum Milchigwerden mit Wasser vermischt wird. Anfänglich scheiden sich bei letzterem Verfahren die Theilchen des Chinins in Form eines flüssigen Harzes aus, welche später zu strahligen, sich an den Wänden des Gefässes in langen, 6seitigen Säulen absetzenden Krystallen zusammen treten. Sowohl das in Flocken niedergeschlagene, als auch das krystallisirte Chinin ist ein luftbeständiges, geruchloses, die Electricität nicht leitendes Hydrat, welches 1 At. Wasser enthält. Es entweicht jedoch dasselbe schon bei gelinder Wärme im Wasserbade, wobei die Krystalle zu einem weissen Pulver zerfallen. Etwa bei 150° schmilzt das Chinin zu einer ölartigen Flüssigkeit, und bildet, wenn es in diesem Zustande schnell erkaltet, eine gelbe zerreibliche, durchscheinende, colophoniumähnliche, beim Reiben stark-elektrisch werdende Masse. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich das Chinin zum Theil unverändert. Beim Schmelzen im luftleeren Raume und nachherigen Erstarren zeigt es krystallinische Textur, geschmolzenes, wasserfreies Chinin schwillt beim Liegen im Wasser auf, und wird wiederum zu Hydrat. Das Chinin phosphorescirt nach Böttger unter gleichen Umständen, wie das Cinchonin, und lenkt nach Bouchardat das polarisirte Licht nach links. Der Geschmack des Chinins ist vollkommen der der Chinarinde, dem Cinchonin ähnlich, jedoch bei Weitem bitterer. 1000 Th. kochenden Wassers lösen 1 Th. Chinin, nach anderen Angaben löst es sich in 250 Th. Wassers bei der Siedhitze, in 400 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in Aether ist es weit löslicher als das Cinchonin; ein Theil Chinin wird bei gewöhnlicher Temperatur in 60 Th. Aether aufgenommen, Alkohol löst es sehr leicht, in der Siedhitze lösen 2 Th. Alkohol 1 Th. Chinin, beim Verdunsten dieser Lösung bleibt es meistens als eine weiche, klebrige, an der Luft erhärtende und harzig werdende Masse zurück. Flüchtige und fette Oele lösen in der Wärme eine geringe Menge Chinin auf. Die Lösungen des Chinins zeigen alkalische Reaction, es gehört unter die nicht flüchtigen, organischen Basen, und der trocknen Destillation ausgesetzt gibt es ammoniakalische Producte. An der Luft entzündet, verbrennt es mit heller Flamme, und muss, insofern es rein ist, bei weiterem Erhitzen eine vollständig abbrennende Kohle geben. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure lösen das Chinin in der Kälte ohne Färbung auf, wird jedoch die schwefelsaure Mischung erhitzt, so nimmt sie anfänglich rothe, später schwarze Färbung an.

Wenn das Chinin eben so, wie es bereits beim Cinchonin angeführt worden ist, mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure

behandelt wird, so erzeugen sich nach Marchand's Angabe zwei neue Körper, von dem erwähnten Chemiker *Quinétin* und *Quinétin modifié* genannt. Bei dem Verdampfen der rothen Lösung und Ausziehen des Rückstands mit Wasser bleibt Quinétin zurück, und modificirtes Quinétin löst sich auf. Das Quinétin, ein in Weingeist, Aether und schwefelsäurehaltigem Wasser löslicher Körper, ist beim Abdampfen seiner Lösungen krystallisirbar, geht mit Alkalien gelb gefärbte Verbindungen ein, und gestaltet sich durch wiederholtes Lösen und Abdampfen in modificirtes Quinetin um. Letzteres ist amorph, und wird von Wasser, Weingeist und Aether unter blutrother Färbung gelöst. Eine kochende, wässerige Lösung desselben erleidet dergestalt Zersetzung, dass sich ein pulverförmiger, schwarzer, in Alkohol und Aether unlöslicher Körper ausscheidet, dagegen löst sich der letztere Körper nicht nur unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, sondern geht auch mit Alkalien schmutziggelbgefärbte Verbindungen ein.

Wenn Chlorgas in reines oder schwefelsaures Chinin, welche in destillirtem Wasser vertheilt sind, geleitet wird, so erfolgt nach Pelletier sofortige Auflösung, und die Flüssigkeit nimmt anfänglich eine rosenrothe, dann violettrothe, später dunkelrothe, jedoch bei fortwährendem Einströmen des Gases an Intensität abnehmende Färbung an. Es erzeugen sich hierbei Salzsäure und ein an den Wänden des Gefässes klebender, röthlicher, harziger, an der Luft zerreiblich werdender Körper. Letzterer ist von einem bitteren Geschmacke, in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem, leicht in Alkohol löslich; beim Abdampfen der Lösungen bildet er ein körniges, unter dem Microscop betrachtet, dem Ansehen nach aus vierseitigen Säulen bestehendes Pulver. Chlorkalk äussert nach A. Vogel beim Zusammenreiben dieselbe Farb-Reaction auf Chininsalze, wie das Chlorgas, und es ist der genannte Chemiker geneigt, anzunehmen, dass diese Reaction lediglich auf einer Verbindung des schwefelsauren Chinins oder der Chininsalze überhaupt mit Chlor beruhe. Auch dann, wenn man schwefelsaure Chininlösung oder andere gelöste Chininsalze mit Chlorwasser und dann mit Kaliumeisencyanür versetzt, entsteht dieselbe oben erwähnte violettrothe oder rosenrothe Färbung, schwerlich wird jedoch hierbei, wie man früher annahm, eine Cyan-Verbindung des Chinins gebildet, und die Farb-Aenderung möchte lediglich von der Chloreinwirkung bedingt sein, wofür auch die erwähnten Vogel'schen Versuche sprechen. Wässerige Lösungen sind bei diesen letzten Experimenten den alkoholischen vorzuziehen, weil letztere, wenn nicht genug Chlorwasser vorhanden ist, concentrirte Blutlaugensalzlösungen fällen. Chlorgas wird von trocknem

Chinin, welches hierbei eine grünliche Färbung annimmt, in reichlicher Menge absorbirt; Wasser entzieht dem auf diese Weise behandelten Chinin Salzsäure, und der oben beschriebene, harzartige Körper bleibt im Rückstande. Nach André erzeugen sich bei der Einwirkung des Chlors auf das Chinin nicht weniger als 4 verschiedene Producte, 1) ein grüner, wenig beständiger, 2) ein carminrother, sehr beständiger, 3) ein harzartiger, weisser, sich leicht oxydirender und in Alkalien sehr löslicher und 4) ein rothbrauner, extractähnlicher Körper.

Brandes und Leber behandelten 200 Gran schwefelsaures Chinin mit einem grossen Ueberschuss von Chlorwasser (80 Unzen), und fügten sogleich nach eingetretener Lösung 10 Unzen wässerigen Salmiakgeistes hinzu. Es entsteht, der Angabe der genannten Chemiker nach, ein grüner Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt gleichfalls grüne Färbung. Diesen grünen Niederschlag haben Brandes und Leber den Namen Dalleiochin beigelegt. Wenn die grüne Flüssigkeit an der Luft verdampft wird, so nimmt sie röthliche und endlich dunkelrothbraune Färbung an, es sollen hierbei zwei neue Korper, ein in Alkohol löslicher, Rusiochin genannt, und ein in Wasser und Alkohol unlöslicher, Melanochin genannt, neben Salmiak gebildet werden.

Das Dalleiochin bildet ein grünes, körniges, luftbeständiges Pulver, welches keinen Geruch und einen bitteren, dem Chinin ähnlichen Geschmack besitzt. Es ist in Aether nicht und in kochendem Wasser nur spärlich löslich, Weingeist löst es leicht mit grüner, verdünnte Säuren mit dunkelrothbrauner Färbung auf. Beim Verdunsten der letzteren Lösung, aus welcher es durch Zusatz von Ammoniak in unverändertem Zustande ausgeschieden wird, bleibt ein brauner Rückstand.

Bestandtheile:

$NC_{15}H_{10}O_5$ =	N	9,086
	C	58,641
	H	6,406
	O	25,864

Das Rusiochin ist ein schön dunkelrother, an der Luft Feuchtigkeit anziehender, in Wasser und Alkohol löslicher Körper, von einem dem Chinin ähnlichen bitteren Geschmack. Seine wässerige Lösung wird durch Bleiessig und Zinnchlorür, desgleichen durch gelösten Kalk und Barytsalze, nachdem vor dem Zusatz der letztgenannten Salze mit Ammoniak versetzt ist, gefällt.

Bestandtheile:

$$N_3\,C_{36}\,H_{45}\,O_{24} = \begin{array}{l} N\ \ 6{,}51 \\ C\ 45{,}03 \\ H\ \ 9{,}16 \\ O\ 39{,}27 \end{array}$$

Das Melanochin ist geruchlos, geschmacklos und schwarzbraun. Beim Erhitzen in einem Platinlöffel schmilzt es zwar nicht, ist aber verbrennlich, wobei es Dämpfe, welche den Geruch des verbrennenden Chinins zeigen, entwickelt. Alkohol und Aether lösen es nicht auf, dagegen wird es mit Leichtigkeit von Kali und Ammoniak zu einer braunen Flüssigkeit gelöst, aus welcher es durch zugesetzte Säuren wiederum gefällt wird. Das Melanochin besteht nach Brandes und Leber aus $N_3\,C_{38}\,H_{27}\,O_{18} = \begin{array}{l} N\ \ 7{,}22 \\ C\ 54{,}03 \\ H\ \ 6{,}10 \\ O\ 32{,}65 \end{array}$

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chinins mit einigen Tropfen Brom entsteht Trübung der Lösung und eine rothe Färbung. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung und die opalisirende Lösung lässt in der Ruhe einen wenig gefärbten, in Alkohol löslichen Niederschlag absetzen. Die Flüssigkeit stösst beim Verdampfen weisse, Lackmuspapier röthende Dämpfe aus, und gibt beim Erkalten kleine, undeutliche Krystalle. Beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge entwickeln sich noch mehr saure Dämpfe, Bromwasserstoff, und die gelösten Krystalle werden durch Silbersalpeter weissgelblich, am Lichte sich bald bräunend, gefällt, Ammoniak fällt dieselbe Lösung weiss (Chinin). Blenghini, welcher diese Versuche anstellte, glaubt, dass durch Wasserzerlegung bei diesem Prozesse die Bildung von Bromwasserstoff und Alkaloid-Bromaten Statt findet. Aehnlich wie das Chinin verhalten sich in dieser Hinsicht Cinchonin, Morphium und Strychnin. Bei der Reaction des Cinchonins und des Broms entstehen deutlichere, nadelförmige Krystalle. Bei dem Erhitzen eines Th. Chinin mit 4 Th Kalihydrat und 1 Th. Wasser in einer kleinen, mit Vorlage versehenen Retorte zerfällt dasselbe, eben so wie das Cinchonin in Chinolin und Kohlensäure, wobei sich zu gleicher Zeit Wasserstoffgas entbindet (Gerhardt).

1 At. Chinin $C_{20}\,H_{12}\,N\,O_2$ =	1 At.	Chinolin	$C_{19}\,H_9\,N$	
	1 „	Kohlensäure	C	O_2
	3 „	Wasserstoffgas	H_3	

Tritt keine Schmelzung des Kalis ein, und wird das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so wird keine Entwickelung von Ammoniak hierbei wahrgenommen. Vermeidet man eine zu hohe

Temperatur, so findet man in dem Rückstande der Destillation grössere oder kleinere Mengen von ameisensaurem Kali (Wertheim.)

Die Chininsalze, von welchen wir neutrale und saure kennen, sind meistens krystallisirbar und in diesem Zustande perlmutterglänzend, theilweise in Wasser nur schwierig, dagegen mit Leichtigkeit in Alkohol und zum Theil auch in Aether löslich. Sie besitzen sammt und sonders einen sehr bitteren Geschmack, und nehmen, dem Sonnenlicht ausgesetzt, theilweise gelbe oder braune Färbung an. Ihr Verhalten gegen Reagentien ist nach Planta folgendes: Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali fällen weiss und pulverig, und nur wenig im überschüssigen Fällungsmittel löslich, nur das schwefelsaure Chinin wird, wenn es durch Ammoniak niedergeschlagen wird, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels leicht gelöst. Kohlensaures Ammoniak schlägt gesättigte Lösungen des salzsauren und essigsauren Chinins gleichfalls weiss und pulverförmig nieder, und der Niederschlag löst sich anfänglich zwar leicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auf, wird aber später wiederum krystallinisch ausgeschieden; das schwefelsaure Chinin wird durch das genannte Reagens in dünnen, seidenglänzenden, büschel- oder sternförmig gruppirten Nadeln niedergeschlagen. Doppelt kohlensaures Natron fällt weiss und pulverig, phosphorsaures Natron dicht, letzterer Niederschlag bildet nach Verlauf einiger Zeit Gruppen fadenförmiger, concentrisch vereinigter Nadeln, Chlorgold schlägt schwefelgelb, Chlorplatin gelb, in Salzsäure leicht löslich, Quecksilbersublimat dicht und pulverig, in Salzsäure und Salmiak nur wenig löslich, Rhodankalium weiss und pulverig nieder. Letzterer Niederschlag wird später krystallinisch. Wenn man nach Hinterberger gleiche Theile von reinem Chinin und Quecksilbersublimat in starkem Alkohol löst, und beide Lösungen vermischt, so erhält man nach einiger Zeit einen Niederschlag von körnig krystallinischer Beschaffenheit. Es besteht dieses Doppelsalz nach demselben aus $C_{20} H_{12} N O_2 + H Cl + Hg Cl$. Jodkalium äussert auf eine Lösung des schwefelsauren Chinins keine Einwirkung, dagegen fällt es essigsaures und salzsaures Chinin weiss und pulverförmig, und der Niederschlag lagert sich an den Wänden des Gefässes ab. Jodtinctur schlägt die Chininsalze kermesbraun, Pikrinsäure schwefelgelb nieder, Gallustinctur zeigt ein gleiches Verhalten gegen das Chinin, wie gegen die Cinchoninsalze, sie fällt beide stark weiss. Salpetersäure reagirt selbst in der Wärme nicht auf die Chininsalze, auf Zusatz von Zinnchlorür aber tritt eine gelbe oder röthlichgelbe Färbung ein. Salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Silberoxyd bewirken in den Lösungen der Chininsalze weisse Trübung. Nach

meinen eigenen Erfahrungen werden wässerige Lösungen der Chininsalze auf Zusatz einer wässerigen Silbersalpeterlösung anfänglich nicht verändert, erst nach Verlauf von längerer Zeit lagern sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes sehr kleine, silberartig glänzende Nadeln in spärlicher Menge ab, geistige Lösungen der Chininsalze werden jedoch auf Zusatz einer alkalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd alsbald stark weisslich getrübt, und nach Verlauf einiger Tage sondern sich ansehnliche, körnig-krystallinische Krystalle in reichlicher Menge ab. Es stimmt dieses mit dem von Strecker Seite 233 angegebenen Verhalten des reinen Chinins gegen Silbersalpeter vollkommen überein. Die violette Lösung des mineralischen Chamäleons wird durch Chininsalze schön grün gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt ein schwaches Opalisiren, und nach 24 Stunden sind die Wände des Glases mit metallischem Quecksilber belegt, Zinnchlorür fällt weiss (Duflos).

Gleich den Cinchoninsalzen werden auch die Chininsalze durch Kleesäure und Weinsäure niedergeschlagen. Beim Ansäuren gelöster Chininsalze durch Weinsäure bewirken doppelt kleesaure Alkalien keine Fällung (Oppermann). S. Cinchonin. Das Chinin löst sich in einer Chlorcalciumlösung, in Kalkwasser und auch in Aetzammoniak, eben so wird es nach Calverts Angabe von Kalilauge aufgenommen, und ist dadurch von Cinchonin unterscheidbar. Weder reines Natron, noch Chlorkalium-, Chlornatrium- und Glaubersalzlösung äussern Einwirkung auf Chinin. Wenn man zu einer mit Chlorwasser versetzten Lösung des schwefelsauren Chinins concentrirte Kaliumeisencyanürlösung setzt, so entsteht eine dunkelrothe, mehrere Stunden anhaltende Färbung, welche später, besonders durch Einwirkung des Lichtes, ins Grüne übergeht. Desgleichen soll eine mit Chlorwasser versetzte schwefelsaure Chininlösung beim Vermischen mit kaustischem Kali schwefelgelbe Färbung annehmen. Vogel der Jüngere bezeichnet diese Reactionen, welche namentlich bei dem Cinchonin nicht Statt finden sollen, als charakteristisch. Schwefelsaures Chinin, in überschüssiger Säure gelöst, und mit Chlorkalklösung oder Chlorwasser, und hierauf mit ätzendem Ammoniak versetzt, nimmt nach Eyreiner grüne Färbung an.

Das basisch salzsaure Chinin wird nach Pagani am bequemsten dargestellt, wenn geistige Lösungen von einem Theile schwefelsaurem Chinin und 3 Theilen Chlornatrium vermischt werden. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich dann salzsaures Chinin in nadelförmigen Krystallen von einem Perlmutterglanz, welche sehr leicht harzartige Beschaffenheit annehmen, aus. Es lässt sich dieses Salz auch durch direktes Sättigen von Salzsäure mit Chinin darstellen,

bildet jedoch, auf diese Weise bereitet, sehr leicht eine harzartige Masse. Es ist in 26 Th. kalten Wassers, dagegen leicht in heissem Wasser löslich, auch Alkohol löst es, wenn schon etwas schwerer. Sowohl mit Quecksilberchlorid, als auch mit Chlorplatin bildet das salzsaure Chinin Doppelsalze. Ersteres Doppelsalz bildet weisse, käsige Flocken, und ist beim Erhitzen leicht schmelzbar. Das Platindoppelsalz wird beim Versetzen einer etwas angesäuerten Lösung salzsauren Chinins mit Platinchlorid erhalten. Aeltere Formel desselben: 2 Ch, H Cl + Pt Cl_2 + 2 aq; neueste Formel nach Laurent: $C_{38} H_{26} N_2 O_6 Cl_6 Pt_2$, 45,77 Platinchlorid und 54,23 salzsaures Chinin ist die procentische Zusammensetzung nach Liebig. Es ist ein hellgelber, flockiger, beim Umschütteln pomeranzengelb und körnig werdender Niederschlag. In 1500 Th. kalten, 120 Th. kochenden Wassers und 2000 Th. Alkohol ist dieses Doppelsalz löslich, bei 100° entweicht nach Gerhardt der Wassergehalt nicht, auch beim Erhitzen bis zu 140° geht er nur partiell verloren. Wenn die Lösung des salzsauren Chinins vor dem Fällen mit Platinchlorid nicht mit Salzsäure angesäuert wird, so erhält man ein Gemenge zweier Niederschläge, von denen der eine weiss, der andere gelb gefärbt ist. Das neutrale salzsaure Chinin wird durch Sättigen von Chinin mit trockenem salzsaurem Gase dargestellt. Es enthält die doppelte Menge Säure, wie das aus neutralen Lösungen krystallisirte.

Hydrojodsaures Chinin. Wenn Jod mit der doppelten Gewichtsmenge Chinin zusammengerieben, und dieses Gemenge mit Alkohol behandelt wird, so entstehen nach Pelletier, analog wie beim Cinchonin, zuerst Chininjodür und später jodwasserstoffsaures Chinin. Es ist jedoch einleuchtend, dass bei dem Behandeln beider Alkaloide auf die erwähnte Weise zugleich jodsaures Salz entstehen muss. Das Chininjodür ist dem Cinchoninjodür an äusserer Beschaffenheit, namentlich an Farbe, Geschmack und Schmelzbarkeit so ausserordentlich ähnlich, dass man zur Unterscheidung dieser beiden Verbindungen die Basis auszuziehen genöthigt ist. Das Chininjodür gab bei der Analyse, welche Pelletier mit ihm veranstaltete,

Jod 30,31
Chinin 69,69,

der genannte Chemiker ist jedoch der Ansicht, dass die von ihm der Analyse unterworfene Verbindung etwas überschüssiges Jod enthalten habe, und hält die Zahlen

27,75 Jod
72,25 Chinin

für wahrscheinlicher, indem er auf die Analogie der Cinchoninverbindung Bezug nimmt. Bei dem Kochen eines Gemenges von Chinin

und Jod mit Wasser wird nach dem Erkalten ein weisses Pulver, jodsaures und hydrojodsaures Chinin gefällt. Das hydrojodsaure Chinin lässt sich auch durch direkte Verbindung und doppelte Zersetzung darstellen, erscheint in weniger löslichen, weniger durchsichtigen, aber feineren Krystallen, als das jodsaure Chinin, und bildet nach Caillot sowohl mit Cyanquecksilber, als auch mit Chlorquecksilber weisse, käseähnliche Niederschläge.

Wird ein Theil schwefelsaures Chinin mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Kaliumeisencyanür gemengt, und 6 — 7 Theile Wasser hinzugefügt, so setzt sich nach Bertazzi's Angabe ein aus grünlichgelben, ölartigen Tropfen bestehendes, beim Erkalten erstarrendes Salz ab. Aus der geistigen Lösung schiesst es in verworrenen, grüngelben Krystallen an, es soll Chininferrocyan, blausaures Eisenoxydul-Chinin, eisenblausaures Chinin sein. Es zeigt zuerst den Geschmack des Chinins, später den der Blausäure, ist leicht löslich in Weingeist, und zerfällt beim Behandeln mit heissem Wasser in eine lösliche und in eine unlösliche Verbindung. Nach Pelouze ist jedoch dieses Präparat nur ein mit etwas Berlinerblau verunreinigtes Chinin.

Basisch schwefelsaures Chinin ($Ch + Ch\,HO + SO_3 + 9\,aq$). (Nach Robiquet 8, nach Regnault 7 Aeq. Krystallwasser). Wird bei der Gewinnung des Chinins durch Behandeln des Alkaloids mit Schwefelsäure dargestellt, bei welcher Operation jedoch ein Ueberschuss von Schwefelsäure auf das Sorgfältigste zu vermeiden ist, indem sich sonst lösliches einfach (neutrales) schwefelsaures Chinin erzeugt. Jedenfalls bewirken einige Tropfen Aetzkalilauge, welche der Flüssigkeit zugesetzt werden, schnellere Krystallisation. Das basisch schwefelsaure Chinin kann als ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Salz mit Leichtigkeit im reinen Zustande dargestellt werden. Geeignete Vorschriften hiezu sind folgende:

Die weingeistige Lösung des Chinins, von welcher der Alkohol grösstentheils abdestillirt ist, kann geradezu mit Schwefelsäure neutralisirt werden. Sollte die Flüssigkeit gefärbt sein, so kann etwa $\frac{1}{40}$ der in Arbeit genommenen China gereinigter animalischer Kohle hinzugefügt werden, oder es kann auch das ausgeschiedene Chinin, nachdem es mit dem 30fachen Gewicht Wassers erhitzt ist, mit Schwefelsäure neutralisirt, thierische Kohle hinzugefügt, und die kochend heisse Lösung filtrirt werden. Nach dem Erkalten schiesst der grösste Theil des schwefelsauren Salzes an, sollte die Flüssigkeit etwa noch Alkohol enthalten, so kann derselbe durch freiwilliges Verdampfen entfernt werden. Die Mutterlauge muss von dem zu reinigenden Salz sorgfältig abgegossen, letzteres hierauf einigemal mit kaltem Wasser abgewaschen, (wobei kein sonder-

licher Verlust Statt findet), und endlich zwar an freier Luft, jedoch an einem schattigen Orte, getrocknet werden. Kürzer kann zwar die Mutterlauge durch Auspressen von dem Salze getrennt werden, das erhaltene Präparat hat aber dann ein pulverförmiges Ansehen, und es muss, um ihm das schöne, trockene, zarte, krystallinische Ansehen zu geben, einer nochmaligen Krystallisation unterworfen werden. Wenn die Lauge gleich farblos oder etwa durch Zinnchlorür entfärbt ist, so bedarf es wohl keiner weiteren Erwähnung, dass der Reinigungsprocess mit thierischer Kohle überflüssig ist.

Aus guter Königschina kann direct, wenn der saure Auszug stark eingedampft, und vor dem Versetzen mit Alkalien filtrirt wird, ohne Kohlenzusatz ein Theil schwefelsaures Chinin durch Waschen mit Wasser als blendendweisses Salz dargestellt werden. Sämmtliche Mutterlaugen, Abwaschflüssigkeiten u. s. w. sind bei allen diesen Arbeiten zu verdampfen, und sorgfältig, wenn man keinen Verlust von der Ausbeute erleiden will, auf schwefelsaures Chinin zu benutzen, indem sie wiederholt auf die angegebene Weise zu reinigen sind. Auch können sie bei neuen Arbeiten zugesetzt werden.

Die Rinde ist durch Ausziehen mit sehr verdünntem, wässerigem Ammoniak von den färbenden Theilen, Fett, Harz u. s. w. zu befreien, und sodann kann direct mit Schwefelsäure aus derselben ein reines, weisses Salz dargestellt werden (Guilbert).

Aehnlich ist folgende Vorschrift. 2 Th. Königschina sind mit 8 Th. Wasser, welchen $^1/_{108}$ Aetzkali oder $^1/_{35}$ kohlensaures Kali oder auch gleiche Mengen Natron oder kohlensaures Natron zugesetzt sind, auszukochen, die Abkochung ist durchzuseihen, und der Rückstand wiederholt mit Wasser so lange zu pressen, bis die Flüssigkeit fast farblos erscheint. Dann muss einigemal mit schwefelsaurem Wasser ausgekocht, und die überschüssige Säure mit kohlensaurem Kalk abgestumpft, und endlich das Filtrat mit einfach kohlensaurem Kali zerlegt werden. Der abgewaschene Rückstand ist in Alkohol zu lösen, mit Schwefelsäure zu versetzen u. s. w. (Cassola). Man soll auch ohne Anwendung von Alkohol auf diese Weise reines schwefelsaures Chinin erhalten können, es soll die mit kohlensaurem Kali behandelte China nur einmal dergestalt ausgekocht werden, dass auf 2 Th. Rinde, 10 Th. Wasser und $^1/_{32}$ Schwefelsäure genommen werden. Sodann soll das gefällte Alkaloid direct in verdünnter wässeriger Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Kalk abgestumpft, das Filtrat mit Thierkohle gekocht, und noch heiss filtrirt werden. Auf diese Weise erhält man jedoch unmöglich den vollen Chinagehalt der Rinde.

Eine andere Methode, das Chinin ohne Anwendung von Alkohol

darzustellen, welche gleichwohl nicht die vollständige Ausbeute der Rinde an Chinin gibt, ist von Henry und Plisson vorgeschlagen worden. Die genannten Chemiker kochen Königschina mit schwefelsaurem Wasser aus, fügen zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Neutralisation und fast vollständigen Entfärbung feuchtes Bleioxydhydrat, schlagen nach abermaligem Filtriren das Blei durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff nieder, versetzen hierauf, nachdem schwefelsaures Bleioxyd oder Schwefelblei abfiltrirt sind, die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von Kalkmilch, und neutralisiren den sorgfältig abgewaschenen Niederschlag zuletzt mit Schwefelsäure. Die bleihaltigen Niederschläge enthalten noch Chinin, welches durch Alkohol ausgezogen werden kann, die Mutterlauge, welche reinen chinasauren Kalk enthält, kann zur Darstellung der Chinasäure verwandt werden. Aehnliche Vorschläge zur Darstellung der China-Alkaloide und deren Salze ohne Anwendung von Alkohol sind auch von Winckler gemacht worden. Die letzten Krystallisationen enthalten schwefelsaures Cinchonin, welches, da es bei Weitem löslicher in Wasser ist, meist zuletzt anschiesst, und aus der gefärbten Mutterlauge wird das Chinoidin dargestellt.

Für Chininfabrikanten bringt Eduard Herring folgendes Verfahren in Vorschlag: Pulverisirte Rinde wird mit gelöstem ätzenden Kali oder Natron gekocht, ausgepresst, und so lange, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos abläuft, abgewaschen. Die rückständige Rindensubstanz, welche den grössten Theil der ihrer Säure beraubten Alkaloide enthält, wird heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, kolirt, verdampft, filtrirt, und mit ätzendem Kali oder Natron gefällt. Die gefällten Alkaloide sind wiederum an Schwefelsäure zu binden, mit mineralischer Kohle zu entfärben, und endlich die Sulfate durch Krystallisation zu scheiden. Die vorerwähnten gefärbten Flüssigkeiten enthalten nur eine geringe Menge Alkaloide; zur Gewinnung derselben säuert man mit Salzsäure an, filtrirt, fällt mit Kalkhydrat, pulverisirt den abgewaschenen und getrockneten Niederschlag, zieht die Alkaloide aus demselben durch Benzol aus, bindet nochmals an Schwefelsäure, fällt die saure, vom Benzol abgegossene Flüssigkeit mit ätzendem Kali oder Natron und reinigt, wie mehrfach angegeben; diese neuerdings patentirte Methode ist dem Wesentlichen nach schon vor etwa 20 Jahren von Scharlau vorgeschlagen worden.

Bei sorgfältigem Verdampfen krystallisirt das basisch schwefelsaure Chinin in langen, schmalen, leicht biegsamen, sehr bitter schmeckenden Nadeln oder Blättchen, welche einen Perlmutterglanz besitzen, und leicht und locker wie Magnesia sind. An einem warmen Orte verliert es 8 At. seines Krystallisationswassers, und

das verwitterte Salz kann demgemäss als eine Verbindung von 1 At. Chininhydrat + 1 At. einfach schwefelsaures Chinin betrachtet werden ($Ch\ HO + Ch\ HO\ SO_3$). Bei 120° verliert es sein Krystallwasser vollständig; nach Robiquet enthält das an trockener Luft verwitterte Salz noch 2 Aeq. Krystallwasser. Das basisch schwefelsaure Chinin ist in 740 Th. Wasser von 15° nach Baup, in 30 Th. siedenden Wassers, bei gewöhnlicher Temperatur in 60, nach Anderen in 80 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht löslich, heisser Weingeist nimmt es in bei Weitem grösserer Menge auf. Aether löst es spärlich. Beim Erhitzen ist das basisch schwefelsaure Chinin leicht schmelzbar, und in diesem Zustande geschmolzenem Wachse ähnlich, bei noch mehr verstärkter Temperatur nimmt es schön rothe Färbung an, und brennt endlich ab, ohne Rückstand zu lassen. Bei einer Temperatur von 100° phosphorescirt es im Dunkeln durch Reiben, gleich dem reinen Chinin oder Cinchonin.

Das basisch schwefelsaure Chinin findet ausgedehnte Anwendung in der Heilkunde, und ist als ein sehr theures Präparat vielfachen Verfälschungen unterworfen. Ausser der oben beschriebenen äusseren Beschaffenheit, namentlich der schönen weissen Farbe, muss es einen rein und intensiv bitteren Geschmack zeigen. Auf dem Platinblech erhitzt, muss es leicht schmelzen und sodann vollständig, wenn schon langsam, nach der Verkohlung unter Luftzutritt abbrennen, ohne hierbei einen feuerbeständigen Rückstand zu lassen. Die gewöhnlichsten Verfälschungen sind: Gyps, Kreide und Magnesia, welche als feuerbeständige Körper beim Erhitzen zurückbleiben, und auch nicht in Alkohol löslich sind; Borsäure, welche zwar von Alkohol gelöst wird, demselben aber beim Anzünden eine zeisiggrüne Färbung mittheilt, und welche gleichfalls beim Erhitzen zurück bleibt; Zucker und Mannit, welche schon durch kaltes Wasser ausziehbar, und in der Lösung durch den Geschmack erkennbar sind. Desgleichen kann das zu untersuchende Salz mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und absolutem Alkohol abgerieben werden, wo die Flüssigkeit bei einem Gehalt an Mannit und Rohrzucker, desgleichen an Stärkemehl, nicht vollkommen klar bleibt, sondern milchig wird. Stärkemehl bildet ausserdem beim Kochen mit Wasser Kleister, und kann durch einige Tropfen Jodtinktur alsbald vermittelst der charakteristischen blauen Färbung erkannt werden. Reine Stearinsäure, saures stearinsaures Kali, käufliches Stearin bleiben beim Kochen einer wässerigen Lösung, zu welcher verdünnte Schwefelsäure gesetzt ist, als eine Fettschichte auf der Oberfläche der heissen Flüssigkeit schwimmen. Schwefelsaures Cinchonin ist nicht so leicht und locker, sondern dichter und härter, als das Chininsalz, und ist

auch in Aether unlöslich, von welchem das schwefelsaure Chinin, wenn auch schwierig, aufgenommen wird. Besser ist es jedoch, eine Lösung des auf Cinchonin zu untersuchenden Salzes mit gleichen Theilen Ammoniakflüssigkeit und Aether zu versetzen, wo das etwa vorhandene Cinchonin als eine weisse, pulverförmige Schicht an den Scheidegrenzen beider Flüssigkeiten schwimmen wird. Ein kleiner Gehalt von Cinchonin kann übrigens das schwefelsaure Chinin, als pharmaceutisches Präparat betrachtet, nicht verwerflich machen. Beigemischte Benzoësäure wird, nach dem Digeriren des Präparats mit Salmiakgeist und Versetzen des Filtrats mit Salzsäure, als ein weisser Niederschlag ausgeschieden. Salicin, eine der üblichsten Verfälschungen, wird bei Anfeuchten des Präparats mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar nach Acar, wenn nur $^{1}/_{1000}$ Salicin darin enthalten ist, durch die entstehende rothe Färbung erkannt. Das schwefelsaure Chinidin ist spec. schwerer, krystallisirt weniger flockig, als das Chininsalz, und löst sich auch in kaltem Wasser und Alkohol leichter, als das letztere. Dagegen löst sich das Chinidin in Aether ungleich schwerer, als das Chinin. Die kleinste Menge Chinidin lässt sich im Chinin entdecken, wenn man mit Aether, welcher zuvor mit Chinidin gesättigt ist, prüft, denn dann muss alles im Chininsalz enthaltene Chinidin ungelöst bleiben (Zimmer). Eine Verfälschung des Chinins mit Phlorehizin ermittelt man durch Salpetersäure, reines Chinin erleidet durch dieselbe keine Farbänderung, phlorehizinhaltiges dagegen wird davon erst gelb, dann grün und zuletzt dunkelbraun gefärbt.

Einfach oder neutrales schwefelsaures Chinin ($ChHO + SO_3 + 7$ aq.). Wenn zu basisch schwefelsaurem Chinin, welches in Wasser vertheilt ist, nach und nach bis zur vollständigen Lösung verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, so schiesst dieses Salz nach vorsichtigem Verdampfen und schwierig bisweilen in rectangulären Säulen mit quadratischer Basis an, meistens aber bildet es kleine, seidenglänzende, feinem Asbest ähnliche, nadelförmige, an trockener Luft verwitternde, bei 100° in ihrem Krystallisationswasser schmelzbare Säulen, welche bei dieser Temperatur 24,66% Wasser ausgeben. (Baup). Das einfach schwefelsaure Chinin zeigt saure Reaction und bitteren Geschmack, und ist in 11 Theilen Wasser von 13° und in 8 Th. Wasser von 22° löslich, wasserhaltiger Alkohol löst es leichter, als wasserfreier. Concentrirte freie Schwefelsäure zerstört beide Salze in der Hitze leicht, färbt sie anfänglich roth und verkohlt später. Reines schwefelsaures Chinin wird nach Leverköhn vom Sonnenlicht gebräunt.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin. Dieses Doppelsalz schiesst

in kleinen, jedoch vollständig ausgebildeten, sehr leicht erkennbaren, farblosen Oktaëdern an, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, mit der äquivalenten Menge einer Lösung von einfach schwefelsaurem Chinin versetzt, mehrere Monate lang der freiwilligen Verdampfung in lose bedeckten Bechergläsern überlassen wird. Es zeigt nach Will stark bitteren Geschmack, wird beim Erhitzen auf dem Platinblech, wie eine organische Materie, geschwärzt, und hinterlässt geglüht Eisenoxyd.

Unterschwefelsaures Chinin ist durch doppelte Wahlverwandtschaft aus neutralem schwefelsauren Chinin und unterschwefelsaurem Baryt darstellbar, und bildet ein leicht krystallisirendes, in Wasser schwieriger, als reines schwefelsaures Chinin, lösliches Salz.

Unterschwefligsaures Chinin erhält man nach Winckler durch doppelte Zersetzung aus salzsaurem Chinin und unterschwefligsaurem Natron. Nach Wetherill bildet es prachtvoll krystallisirte Nadeln, welche bei 100° Krystallwasser verlieren. Formel desselben ist nach Wetherill: $C_{38} H_{22} N_2 O_4$, HO, $S_2 O_2$.

Salpetersaures Chinin wird auf ähnliche Weise, wie das salzsaure Salz, am besten aus schwefelsaurem Chinin und salpetersaurem Baryt, dargestellt. Es sondert sich, gleich dem entsprechenden Cinchoninsalz, beim Verdampfen als ölige Flüssigkeit ab, die anfänglich wachsähnlich, später krystallinisch erstarrt. Bildet kurze rhomboidale, auf der Basis schief aufgesetzte Säulen, welche nicht nach natürlichem Durchgange spaltbar sind. Anfänglich setzt sich nämlich das in der Wärme geschmolzene Salz ohne Krystallwasser ab, nimmt jedoch allmählich dasselbe wieder auf und krystallisirt. Strecker erhielt dieses Salz in grossen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, es enthält nach demselben 2 Aeq. Krystallwasser. Versetzt man nach Strecker eine Lösung von Chinin in Alkohol mit Silbersalpeter, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Silberoxyd-Chinin, welches, nach dem Abwaschen mit Alkohol in siedendem Wasser gelöst, kleine farblose Krystallkörner darstellt. In kaltem Wasser ist nach meinen Versuchen dieses Doppelsalz spurweise löslich.

Chlorsaures Chinin. Bildet dünne, büschelförmig vereinigte Säulen, welche beim Erhitzen zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarrt. Es ist dieses Salz in Wasser und Alkohol löslich, und wird beim raschen Erhitzen unter Explosion zersetzt.

Jodsaures Chinin wird durch Sättigen des Chinins mit wässeriger Jodsäure und Verdampfen der Lösung dargestellt. Es schiesst aus der concentrirten Lösung nach dem Erkalten in Nadeln von

Seidenglanz an, welche dem schwefelsauren Chinin ähnlich, und ziemlich leicht in Wasser löslich, jedoch nicht so löslich, als das entsprechende Cinchoninsalz sind. Aus der Lösung fällt freie Jodsäure ein sehr schwer lösliches, saures Salz. Auch andere, leicht lösliche Chininsalze werden nach Serullas durch überschüssige Jodsäure gefällt. Beim Erhitzen oder durch den Schlag verpufft das jodsaure Chinin. Seine procentische Zusammensetzung ist nach Serullas: 33,59 Jodsäure u. 66,41 Chinin; möchte 1 At. Säure u. 2 At. Basis entsprechen. Wenn man eine alkoholische oder ätherische Lösung des Chinins mit Jodäthyl versetzt, so entstehen nach Strecker Krystallnadeln von Jödäthylchinin, welche im gereinigten Zustande farblos, seidenglänzend, sehr leicht, von einem sehr bitteren Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind. Kochendes Wasser löst sie leicht, kaltes spärlich, Aether gar nicht, dagegen Alkohol. Jodmethylchinin und Chloräthylchinin sind von Strecker als analoge Verbindungen in neuester Zeit dargestellt worden.

Saures, phosphorsaures Chinin krystallisirt in kleinen, farblos durchsichtigen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Basisch phosphorsaures Chinin ist nach Winckler in Wasser schwer löslich.

Phosphorsaures Chinin mit 3 At. Basis erhält man nach Anderson beim Lösen von Chinin in warmer Phosphorsäure sehr schnell. Es schiesst beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen an, aus verdünnten Lösungen krystallisirend, bildet es strahlförmig-gruppirte, seidenglänzende Nadeln, welche keine Reaction auf Probepapier zeigen. Formel des getrockneten Salzes ist nach Anderson: $3 C_{20} H_{12} N O_2, HO + PO_5$.

Arseniksaures Chinin ist dem phosphorsauren Salz ähnlich, nur von einem geringeren Glanze.

Ameisensaures Chinin, ein nach Bonaparte in Wasser leicht lösliches Salz, bildet dem schwefelsauren Chinin ähnliche Krystalle.

Essigsaures Chinin schiesst aus einer concentrirten Lösung in langen, breiten, seidenartig-glänzenden Nadeln an, bei sehr langsamem Verdampfen der Lösung sind dieselben sternförmig gruppirt. Ein schwierig in kaltem, leichter in siedendem Wasser lösliches Salz, welches, der Wärme ausgesetzt, einen Theil Säure verliert.

Frisch gefälltes Chinin löst sich reichlich in Flusssäure, jedoch selbst nach starker Concentration und langer Ruhe krystallisirt das Salz nicht. Beinahe bis zur Trockne verdampft, verwandelt es sich in eine aus sehr feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehende;

an der Luft bald wieder zerfliessliche Masse. In Alkohol löst sich das flusssaure Chinin leicht, und ist nur beim raschen Verdunsten ähnlich wie aus Wasser krystallisirt zu erhalten (Elderhorst).

Ferrocyanwasserstoffsäure, nach Posselt's Methode dargestellt, und mit einer Lösung von reinem Chinin versetzt, fällt aus derselben krystallinisches, in Alkohol sehr schwer lösliches, orange- oder citrongelbes ferrocyanwasserstoffsaures Chinin. Formel desselben nach Dollfuss: $C_{38} H_{22} N_2 O_4 + 2\, Cfy,\ 4 H + 4 aq$.

Ferridcyanwasserstoffsaures Chinin wird aus einer, etwas freie Säure haltenden Lösung von salzsaurem Chinin vermittelst einer concentrirten Lösung von Ferridcyankalium gefällt. Es bildet dasselbe goldgelbe, krystallinische, nach dem Trocknen dem Musivgelb täuschend ähnliche Blättchen, welche sich leicht in Wasser lösen. Formel nach Dollfuss: $2\, C_{20} H_{12} N O_2 + 2 Cfy + H_3 + 3 aq$.

Milchsaures Chinin bildet beim freiwilligen Verdampfen der Lösung seidenglänzende, platte, dem schwefelsauren Salz ähnliche, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Baldriansaures Chinin. Wenn man eine Lösung des Chinins in Alkohol mit wässeriger Baldriansäure neutralisirt, und die Flüssigkeit sodann der freiwilligen Verdampfung überlässt, so schiesst dieses Salz in Oktaëdern mit rectangulärer Basis, von denen 2 Seiten beträchtlich grösser sind, als die andern, an. Nach Bonaparte besitzt es den Geruch der Baldriansäure, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, schwillt jedoch in letzterem stark an. Bei dem Verdampfen einer Lösung des baldriansauren Chinins in der Siedhitze scheidet sich das Salz in Gestalt brauner, ölartiger, in Wasser noch schwieriger löslicher Tropfen aus. — Wittstein, welcher das baldriansaure Chinin ebenfalls studirt hat, erhielt es bei sehr behutsamem Abdampfen in farblosen, schiefrhomboidischen Tafeln oder in weissen (undurchsichtigen) sternförmig gruppirten Nadeln, welche sich in 110 Th. kaltem und in 40 Th. kochendem Wasser, in 6 Th. kaltem und in gleichen Theilen kochendem Weingeist von 80%, auch sehr leicht in Aether lösen und nach der Formel: $2\, Ch + \overline{Va} + 4\, HO + 20\, aq$. zusammengesetzt sind. Das ölartig ausgeschiedene, nach dem Erkalten harzartig-amorphe Salz löst nach ihm sich kaum zu $^1/_{1000}$ in Wasser, aber in Alkohol und in Aether ebenso leicht als das krystallisirte, und hat die Formel $2\, Ch + \overline{Va} + 4\, HO$.

Kleesaures Chinin wird am geeignetsten durch doppelte Zersetzung heisser concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Chinin und kleesaurem Kali dargestellt. Aus einer heissgesättigten, weingeistigen Lösung schiesst es in weissen Nadeln an. Kaltes Wasser

löst das kleesaure Chinin nur spärlich auf, und die heisse, concentrirte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse.

Saures kleesaures Chinin ist ein in Wasser leichter lösliches, in Nadeln anschiessendes Salz.

Weinsaures Chinin ist und verhält sich dem kleesauren Chinin ähnlich, löst sich jedoch in Wasser etwas leichter.

Citronensaures Chinin kann durch wechselseitige Zerlegung des schwefelsauren Chinins mit saurem citronensaurem Natron dargestellt werden, krystallisirt in bitter schmeckenden Nadeln und ist schwerlöslich in Wasser.

Chinasaures Chinin lässt sich unmittelbar durch Neutralisiren der Säure mit der Basis darstellen; Henry und Plisson geben folgende Vorschrift, es unmittelbar aus einer an Chinin sehr reichen Chinarinde darzustellen. Sie verdampfen eine wässerige Abkochung einer solchen Rinde bis zur Syrupsdicke, lösen in dem 3fachen Gewichte kalten Wassers, filtriren, verdampfen bis zur Hälfte, und versetzen bis zur fast vollständigen Neutralisation mit kohlensaurem Kalk, dann wird vorsichtig mit Bleioxydhydrat neutralisirt, das Blei aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, zur Syrupsdicke verdampft, und mit Alkohol von 0,842 spec. Gewicht ausgezogen. Der Weingeist wird nun von dem Filtrat abdestillirt, der Rückstand mehrmals mit Wasser und Weingeist behandelt, bis letzterer nichts mehr abscheidet, und endlich das Salz der freiwilligen Verdampfung überlassen. Auch kann man chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Chinin zerlegen, den entstandenen Schwerspath abfiltriren, und das Filtrat bis zur Syrupsdicke verdampfen, wo nach einigen Tagen das Salz anschiesst.

Das chinasaure Chinin enthält nach Runge im krystallisirten Zustande 4, nach Anderen 8 At. Wasser, und scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen der Lösung schwierig in weissen, warzigen Krusten, zuweilen auch in kleinen Nadeln, ab, welche, der Luft ausgesetzt, eine undurchsichtige und an den Rändern häufig hornartige Beschaffenheit annehmen. Bei einem Gehalt der Lösung an überschüssiger Säure schiesst das Salz leichter in Nadeln an. Es ist nach Baup in $3^1/_2$ Th. Wasser von 8°, so wie auch in 8 Theilen Alkohol von 88%, löslich, und seine Lösung grünt den Veilchensaft. Im unreinen Zustande bildet das chinasaure Chinin eine schmutzig gelbgrauliche Masse.

Pikrinsaures Chinin erhält man durch doppelte Zersetzung eines gelösten Chininsalzes mit pikrinsaurem Kali in Gestalt eines gelben Pulvers, Dieses Salz zeigt einen weniger bitteren Geschmack, als

seine Bestandtheile, und ist in Weingeist leicht löslich, obschon es nicht beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung krystallisirt. In Wasser ist es beinahe unlöslich, und wird durch dasselbe aus einer geistigen Lösung wiederum gefällt. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es, und schwimmt in braungelben, öligen Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

Gallussaures Chinin, durch doppelte Zersetzung dargestellt, bildet ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver, bisweilen auch durchsichtige Körner. Aus einer heissen, concentrirten Lösung sondert es sich beim Erkalten wiederum aus, dagegen ist es in gewöhnlichem Alkohol und in überschüssigen Säuren leicht löslich.

Harnsaures Chinin kann nach Elderhorst auf ähnliche Weise, wie das entsprechende Cinchoninsalz, dargestellt werden. Es ist nicht krystallisirbar, und seine Lösung trocknet zu einer weissen, blätterigen, amorphen Masse ein.

Cyanursaures Chinin ist weiss, amorph und weder aus einer wässerigen, noch geistigen Lösung in Krystallen zu erhalten.

Kohlensaures Chinin, dessen Existenz man früher sehr in Zweifel gezogen hatte, ist durch Langlois in neuester Zeit dadurch dargestellt worden, dass man durch frisch gefälltes, mit Wasser angeriebenes Chinin einen Strom von kohlensaurem Gas leitete. Das so erhaltene kohlensaure Chinin bildet an der Luft verwitternde, durchscheinende, nadelförmige, in Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Krystalle, welche bei 110° ihre Kohlensäure entweichen lassen. Formel nach Langlois: $C_{20}H_{12}NO_2 + HO + CO_2$.

Dem Wesentlichen nach sind die Chininsalze schon 1820 von Pelletier und Caventou untersucht worden.

Ueber den Gehalt der verschiedenen China-Rinden an Alkaloid hat Winkler folgende interessante Tabelle aufgestellt. 16 Unzen Rinde enthalten nach demselben:

Sorten der Rinde	Chinin	Cinchonin	
1) *China regia*	164		
2) *C. Jaen pallida*	28		
3) *C. rubiginosa*		256	
4) *C. Huanoco*		199	
5) *C. flava fibrosa*		81	
6) *C. Carthagena dura*			Gran.
a) *C. flava Cusco*	130	130	
b) gewöhnliche *C. flava*	2,4	16,3	
7) *C. rubra*			
a) dunkelfarbige	8,0	180,0	
b) helle	6,0	80,0	

	Chinin	Cinchonin	
8) *C. Loxa*	33,0	23,0	Gran.
9) *C. Jaen nigrescens*	0,7	2,8	
10) *C. Huamalies*			
a) dicke	23,0	66,0	
b) mitteldicke	0,0	8,0	
c) dünne Röhre	0,6	8,5	

Eine sehr interessante und ausführliche Abhandlung „die ächten Chinarinden in chemischer Beziehung von G. Schnedermann", welche die in verschiedenen Werken und Journalen zerstreuten chemischen Verhältnisse der Chinarinden angibt, findet sich in dem Archiv der Pharmacie Bd. 31 S. 104. Von den vielen Methoden, welche zur Prüfung des Gehaltes der Chinarinden an Alkaloiden vorgeschlagen worden sind, findet man in der genannten Abhandlung die von Duflos, Veltmann, Bonnet, Scharlau, Henry und Wöhler speciell beschrieben.

In neuerer Zeit ist von Rabourdin ein Verfahren zur Prüfung der Chinarinden vorgeschlagen, welches sich auf die Eigenschaft des Chloroforms, die China-Alkaloide aus einer wässerigen Flüssigkeit aufzunehmen, gründet, sich aber weder durch grössere Einfachheit, noch durch mindere Kostspieligkeit vor den bis jetzt bekannten ältern und als praktisch bewährten Methoden auszeichnet.

Ausser dem basisch schwefelsauren Salz wendet man noch das basisch salzsaure, das jodsaure (nach Serullas Vorschlag), das baldriansaure, das phosphorsaure und das chinasaure Chinin in der Heilkunde an. In Italien sind auch das citronensaure Chinin, sowie das Chinin-Ferro-Cyan (eisenblausaure Chinin) als Arzneimittel in Aufnahme gekommen.

Der Harn solcher Kranken, welche Alkaloidsalze eingenommen haben, enthält häufig geringe Menge der angewandten Alkaloide, wie denn z. B. W. Bird Herapath Chinin und Chinidin im Urin nachgewiesen haben will. Durch gewöhnliche Reagentien ist dieses schwierig, der genannte Chemiker benützte die polarisirende Eigenschaft des schwefelsauren Jod-Chinins, um damit noch 1/100,000 Gramm nachzuweisen.

Das von Henry und Delondre 1833 unter dem Namen Chinidin beschriebene, in der Königschina angeblich vorkommende Alkaloid ist durch spätere Untersuchungen als Chininhydrat erkannt worden. Ueber das Winckler'sche Chinidin siehe weiter unten.

Im Jahre 1849 stellte die *Société de pharmacie* zu Paris einen Preis zur Darstellung des Chinins auf künstlichem Wege d. h. ohne Anwendung der Chinarinde oder eines anderen, bereits Chinin ent-

haltenden Körpers. Wie es jedoch bei dem dermaligen Standpunkt der Wissenschaft zu erwarten stand, ist diese Aufgabe nicht gelöst worden.

Chinoidin. (Franz. *Quinoidine.*)

Synonym: Amorphes Chinin.

Der Name Chinoidin ist aus China und εἴδω (ähnlich sein) pf. οἶδα zusammengesetzt, wegen der Aehnlichkeit mit Chinin, was Geschmack und Schwerlöslichkeit in Wasser anbelangt.

Formel nach Liebig: $C_{20}\,H_{12}\,N\,O_2$. In 100 Theilen

20 At.	Kohlenstoff		1500	120	74,39
12 „	Wasserstoff		150	12	7,25
1 „	Stickstoff		175	14	8,62
2 „	Sauerstoff		200	16	9,74
1 „	Chinoidin	=	2025	162	100,00

Unter diesem Namen bezeichnet man ein von Sertürner 1828 in der rothen und gelben (Königs?) China entdecktes, drittes Alkaloid, dessen eigenthümliche Beschaffenheit jedoch nichts weniger als mit Bestimmtheit nachgewiesen, und welche in neuester Zeit beinahe mehr als zweifelhaft geworden ist. Obschon Sertürner die Ehre dieser etwaigen Entdeckung, falls sie sich später noch bewahrheiten sollte, nicht abzusprechen sein dürfte, so müssen doch auch die früher in dieser Hinsicht gemachten Beobachtungen anderer Chemiker hier ihre Stelle finden. Schon vor Sertürner wollte Thiel 1823 aus brauner China eine sehr bittere, gelbe, harzähnliche, alkalische Substanz, welche mit Säure unkrystallisirbare, gefärbte, nicht einmal durch thierische Kohle zu entfärbende Salze bilden sollte, dargestellt haben; ähnliche Beobachtungen wurden von Bucholz dem Jüngeren an der braunen harzähnlichen Substanz der braunen China gemacht, und Gruner will gar aus *China flava* und *China nova* (vielleicht auch eine Art der *China flava*) zwei neue, durch beträchtliche Sättigungscapacität charakterisirte Alkaloide aufgefunden haben (?).

Desgleichen wollen Pelletier und Caventou aus rother China ein Chinin mit sehr abweichenden Eigenschaften erhalten haben. Diese Untersuchungen sprechen allerdings sammt und sonders dafür, dass wenigstens mehr als zwei Alkaloide in der Chinarinde enthalten sein dürften. Gegen diese Annahme aber sind die Versuche von Geiger, welcher das Thiel'sche Alkali schon 1824 in Chinin, Cinchonin und zwei Harze, von denen eines gelb und in Aether löslich, das andere braun und in Aether unlöslich war, zerlegte. Der eben genannte Chemiker

zerlegte die schwefelsaure Lösung des vermeintlichen Alkaloids mit Bleizucker im Ueberschuss, digerirte, filtrirte und behandelte das Filtrat mit thierischer Kohle, welche nicht nur den Farbstoff, sondern auch alles Blei niederschlug, fällte alsdann das Filtrat mit ätzendem Ammoniak, Kali- oder Natronlauge, und behandelte den Niederschlag mit Aether, den bleihaltigen Niederschlag behandelte er weiter mit Alkohol, verdampfte den Auszug, und zog endlich mit Aether aus. Auch Henry und Delondre wollen 1830 das Sertürnersche Chinoidin in Cinchonin, Chinin und ein gelbes Harz zerlegt haben, welches letztere namentlich sehr viel zur Modification der Eigenschaften der eben genannten Alkaloide in dem sogenannten Chinoidin beitragen, namentlich auch die Nichtkrystallisationsfähigkeit derselben, welche sie als Chinoidin zeigen, bedingen soll. Diese Ansicht unterstüzt auch Guibourt. Als Mittelsperson zwischen den die Existenz oder Nichtexistenz des Chinoidins behauptenden Meinungen steht Winckler, welcher das Chinoidin als eine isomerische Modification des Chinins, welche die Eigenschaft der Krystallisation verloren hat, betrachtet. Winckler stützt seine Behauptung auf folgende Thatsache. Als derselbe den in Rede stehenden harzähnlichen Stoff, das sogenannte Chinoidin, mit concentrirter Schwefelsäure zusammenrieb, und das Gemisch nach einiger Zeit mit Wasser verdünnte, so entstand auf Zusatz von kohlensaurem Kali ein beträchtlicher Niederschlag. Wurde dieser Niederschlag nun weiter dergestalt in Essigsäure gelöst, dass keine vollständige Sättigung mit Säure eingetreten war, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und hierauf verdampft, so blieb eine unkrystallinische, ziemlich farblose Salzmasse von harzähnlicher Beschaffenheit zurück. Beim weiteren Behandeln mit Schwefelsäure wurde etwas schwefelsaures Chinin und ein nicht krystallisirendes, harzähnliches Salz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des schwefelsauren Chinins erhalten. Dieser Winckler'schen Ansicht ist Liebig nicht nur beigetreten, sondern er hat derselben mit der ihm eigenthümlichen Bestimmtheit eine schärfere Ausprägung gegeben; nach seiner Ansicht stehen Chinin und Chinidin in einem ähnlichen Verhältniss zu einander, wie krystallinischer Zucker und Traubenzucker, beide haben gleiche Zusammensetzung, und dasselbe Atomgewicht, geben bei der Zersetzung gleiche Producte, und sind nur der Form nach von einander verschieden. Gänzlich widerlegt ist jedoch durch alle diese Versuche die Möglichkeit der Existenz dieses sogenannten Chinoidins als eines durchaus eigenthümlichen, selbstständigen Körpers nicht, auf alle Fälle ist die starke Sättigungscapacität des aus der Mutterlauge dargestellten, gefärbten, sogenannten Chinoidins eine im höchsten Grade beachtungswerthe Erscheinung.

Pasteur hat in neuester Zeit die Ansicht ausgesprochen, dass das Chinoidin stets ein Product der Veränderung der übrigen China-Alkaloide sei. Er hält dafür, dass es bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins überhaupt, vor Allem aber auch schon in den Wäldern der neuen Welt entstehe, wenn der Holzhauer die Rinde nach Abschälung von dem Baume Behufs der Austrocknung der Einwirkung der Sonnestrahlen aussetze. Die Chinin- und Cinchoninsalze gehen hierbei muthmaasslich in farbige und harzige Körper über, welche einen grossen Theil des künstlichen Chinoidins ausmachen.

Roder und später van Heijningen wollen in neuester Zeit krystallisirtes Chinoidin erhalten haben. Letzgenannter Chemiker löst zu diesem Zwecke Chinoidin in möglichst wenig Aether, entfärbt die braungelbe, von dem schwarzbraunen Rückstand abfiltrirte Lösung mit Thierkohle, versetzt die ätherische Lösung mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Alkohol von 90%, und überlässt der freiwilligen Verdampfung, wobei sich eine grosse Menge krystallinisches Chinoidin ausscheidet, welches man durch Waschen mit Alkohol rein erhält. Nach Heijningen verhindert lediglich die Beimengung des harzartigen Stoffes die Krystallisation des Chinoidins, und es besitzen diese bei 130° getrockneten Krystalle die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chinins, aber sie verlieren bei dem Trocknen weniger Krystallwasser, das Chinin enthält 3 Aeq. desselben, das Chinoidin soll nur 2 desselben enthalten. Das Chinoidin bildet grosse, wasserhelle, klinorhombische Säulen, welche an der Luft, ohne zu zerfallen, weiss und undurchsichtig werden, sie schmelzen bei 160°, lösen sich in 1500 Th. kalten, 750 Th. kochenden Wassers, 3,7 Th. warmen, 45 Th. kalten absoluten Alkohols und in 90 Th. Aethers.

Das Chinoidin bildet, wie das Chinin, 2 Reihen von Salzen, basische und neutrale, das kleesaure, weinsaure und essigsaure Salz sind leichter, das salzsaure und salpetersaure Salz schwerer löslich, als die entsprechenden Chininsalze.

Das basisch salzsaure Salz krystallisirt in sehr durchsichtigen, weissen Krystallen, das basisch schwefelsaure Salz sieht dem entsprechenden Chininsalz täuschend ähnlich, ist aber wolliger und sanfter anzufühlen, es löst sich bei 10° in 32 Th. absoluten Alkohols und 350 Th. Wassers, das salpetersaure Salz bildet grosse, glasglänzende Krystalle. Van Heijningen bezeichnet das gewöhnliche Chinin α Chinin, das krystallisirte Chinoidin β Chinin. Der holländische Arzt Bauduin will das β Chinin gegen Wechselfieber eben so wirksam als das α Chinin gefunden haben.

Darstellungsmethode des sogenannten Chinoidins des Handels. 20 ℔ gepulverte gelbe (Königs?) China müssen mit Wasser zu einem

dünnen Brei angerührt werden, sodann ist Aetzkalilauge bis zur schwachen alkalischen Reaction der Flüssigkeit zuzusetzen, eine Viertelstunde hindurch zu kochen, nach dem Erkalten auszupressen, und das Pulver mit kaltem Wasser abzuwaschen. Zur möglichst vollständigen Entfernung der färbenden Theile muss dieses Waschen mehrmals wiederholt werden. Die dergestalt behandelte Rinde muss sodann mit dem 16fachen Gewichte Wasser, welches mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt ist, ausgekocht, die Flüssigkeit abkolirt, und die Rinde scharf und schnell ausgepresst werden. Nachdem dieses Verfahren noch zweimal wiederholt ist, werden sämmtliche vereinigte Abkochungen erwärmt, und, so lange als noch Aufbrausen erfolgt, mit Kreide versetzt, nachdem hierauf noch etwa $\frac{1}{10}$ des Gewichtes der verbrauchten Kreide im Ueberschuss zugesetzt ist, muss mit Eisenoxydul gefällt, und nach dem Ablagern filtrirt werden. Das hierzu erforderliche Eisenoxydul schlägt man frisch aus Eisenvitriol durch Kalilauge nieder, und man hat auf 1 ℔ China etwa eine halbe Unze des breiförmigen Oxyduls zu nehmen. Das Filtrat muss mit dem geschlagenen Eiweiss von etwa 30—40 Eiern versetzt, bis zum Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten filtrirt werden. Wenn durch diese Operation eine vollständige Klärung der Flüssigkeit nicht eingetreten ist, so muss dieses durch nochmaligen Zusatz von etwas Eiweiss bewerkstelligt werden. Hierauf ist die helle Flüssigkeit mit Aetzkali zu fällen, der Niederschlag mit kaltem Wasser sorgfältig auszuwaschen, noch feucht in mit 5 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure dergestalt zu lösen, dass diese nur in geringem Grade vorherrscht, von Gyps abzufiltriren, und mit Kreide zu neutralisiren. Nach einigen Tagen schiesst schwefelsaures Chinin an, es muss sodann die Muterlauge abgegossen, und das Chininsalz mehrmals mit einer geringen Menge destillirten Wassers, welche nur das leicht lösliche schwefelsaure Chinoidin (?) löst, ausgewaschen werden. Die Lösung desselben ist nun mit Aetzkali zu fällen, und der Niederschlag an der Luft, ohne Beihülfe der Wärme, zu trocknen. Sodann ist letzterer in Alkohol, zur Entfernung der färbenden Theile u. s. w. zu lösen, die Lösung mit Essigsäure zu sättigen, mit einigen Pfunden destillirten Wassers zu verdünnen, der Weingeist durch Destillation vollkommen zu entfernen, nach einiger Zeit kalt zu filtriren, mit einer beträchtlichen Menge Wassers zu verdünnen, und durch Aetzkalilauge niederzuschlagen (Sertürner).

Bei der Darstellung des Chinins und Cinchonins, so wie deren Salze, vorzugsweise des basisch schwefelsauren Chinins, erhält man zuletzt jederzeit mehr oder minder intensiv gefärbte, unkrystallisirbare Mutterlauge, aus welcher das Chinoidin durch Alkalien zu fällen,

und möglichst zu reinigen ist. Hierauf gründet sich neben andern Vorschriften folgende sehr einfache von Koch. Die Mutterlauge, aus welcher das schwefelsaure Chinin bereits auskrystallisirt ist, muss so lange mit Wasser verdünnt werden, bis keine weitere Trübung mehr entsteht, wobei ein dunkelbrauner, harziger Körper in grosser Menge ausgeschieden wird. Das Chinoidin ist hierauf mit reinem Alkali niederzuschlagen, der Niederschlag mit Wasser abzuwaschen, und in einer möglichst geringen Quantität Weingeist zu lösen, bei welcher Procedur unreines Cinchonin zurückbleibt. Nachdem filtrirt ist, muss der Weingeist von dem klaren Filtrat vollständig durch Destillation entfernt, und der Rückstand im Wasserbade so lange ausgetrocknet werden, bis er durchaus keine Feuchtigkeit mehr verliert, und nach dem Erkalten vollständig zerreiblich ist. Das im Handel vorkommende Chinoidin wird leider meistens durch blosses Verdampfen der Mutterlaugen, aus welchen Chinin und Cinchonin bereits ausgeschieden sind, dargestellt, und enthält neben dem Chinoidin unbeträchtliche Mengen von Chinin und Cinchonin, sowie einen harzartigen, in Aether unlöslichen Körper.

Das sogenannte Chinoidin bildet eine braune, harzartig glänzende, in dünnen Lamellen, so wie auch an den Kanten durchscheinende Masse, bisweilen auch viereckige Tafeln von brauner oder schwarzbrauner, seltener gelblichbrauner Farbe, im pulverisirbaren Zustande ist es schmutzig gelbbraun. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es überhaupt dem Geigenharz ähnlich, spröde, trocken und pulverisirbar, in der warmen Hand wird es weich und biegsam, beim Pulverisiren wird es, gleich dem Chinin, stark elektrisch. Aus einer geistigen Lösung durch Wasser gefällt, bildet es weissliche, leicht aneinander klebende, harzartige Flocken. Das Chinoidin hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren, dem Chinin ähnlichen Geschmack, schmilzt leicht beim Erhitzen, ist nicht flüchtig und verbrennt, insoferne es anders rein ist, beim Erhitzen an der Luft, ohne einen Rückstand zu lassen. Kaltes Wasser äussert fast keine Einwirkung auf das Chinoidin, in heissem Wasser schmilzt es, unter Bildung balsamartiger Tropfen, und ist etwas mehr löslich, die Lösung besitzt bitteren Geschmack, zeigt alkalische Reaction, und verhält sich überhaupt einer wässerigen Chininlösung ähnlich. 2 Th. Weingeist lösen einen kleinen Theil Chinoidin mit Leichtigkeit, Zusatz von Aether trübt diese Lösung weisslich, unter Absonderung schwarzer Flocken, wie überhaupt das Chinoidin nur theilweise unter gelblicher Färbung in Aether löslich ist. Nach anderen Angaben löst sich das Chinoidin leicht in Aether, und bleibt nach dem Verdampfen desselben im unveränderten Zustande zurück. Diese sich

widersprechenden Behauptungen rühren sicher daher, dass verschiedene Sorten dieses unsicheren Präparats sich gegen Aether auch verschieden verhalten. Nach meinen eigenen Versuchen ist Chinoidin, welches so rein ist, als man dasselbe überhaupt auf dem Wege des Handels erhalten kann, in Aether nicht vollkommen löslich. Von verdünnten Mineralsäuren und den meisten vegetabilischen Säuren wird das Chinoidin ohne Rückstand gelöst, und vollkommen neutralisirt, es erzeugt mit denselben unkrystallinische, braune, klebrige, extractähnliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen, welche einen sehr bitteren Geschmack zeigen, und durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien vollständig gefällt werden. Nach der Angabe von Koch werden 128 Th. scharf getrocknetes Chinoidin von 20 Th. Schwefelsäure gesättigt, eine gleiche Menge Schwefelsäure wird jedoch von nur 120 Theilen eines solchen Chinoidins, welches durch Ausziehen mit Aether erhalten ist, gleichfalls neutralisirt; das Chinoidin würde demgemäss eine grössere Sättigungscapacität, als das Cinchonin, besitzen, welches auch durch Sertürners Versuche bestätigt wird. Kochs und Sertürners Präparate sind jedoch jedenfalls verschieden. Das Chinoidin erzeugt beim Schmelzen mit Kalihydrat, unter Einwirkung von Wasserstoffgas und Kohlensäure, eine grosse Menge Chinolin, und löst sich nach Liebig vollständig in einer warmen Lösung von Kupfervitriol, wobei Kupferoxyd abgeschieden wird. Es ist dieses nach dem genannten Chemiker ein Beweis, dass das Chinoidin seiner ganzen Masse nach aus einem organischen Alkali besteht, indem kein Harz oder harzähnlicher Körper das so eben erwähnte Verhalten zeigt. Die Chinoidinsalze werden durch Gerbsäure, sowie auch durch Chlorplatin, gefällt, letzterer Niederschlag ist aus $C_{20} H_{12} N O_2, H Cl + Pt Cl_2$ zusammengesetzt.

Das Chinoidin hat schon in früherer Zeit Anwendung als Arzneimittel gefunden, und gegenwärtig, da in Folge der Ausrottung der Chinabäume die Preise der Chinin- und Cinchoninpräparate ausserordentlich gestiegen sind, ist der Verbrauch desselben bedeutend vermehrt worden. Es soll nach einigen Aerzten an Wirksamkeit als Fiebermittel den Chininsalzen ziemlich gleichkommen, nach Sertürners Angabe soll das Chinoidin zweimal kräftiger, als reines Chinin wirken (?), und derselbe nennt es desshalb, freilich etwas phantasiereich, einen wahren Fiebertödter. Von Aerzten in neuerer und neuester Zeit ist das Chinoidin, namentlich wegen seiner Billigkeit, ausserordentlich empfohlen worden. Natorp schlägt folgende Magistralformel zur Anwendung des Chinoidins vor: *Tinct. Chinoidini* ℥j
Acid. Halleri ʒj
Aq. Menth. pip. ℥iij

Die Gabe ist folgende: Beim eintägigen Fieber beim Eintritt des Schweisses alle Stunden einen Theelöffel voll, bei dreitägigen Fiebern alle 2 Stunden einen Theelöffel voll, bei viertägigen Fiebern alle 3 Stunden einen Theelöffel voll. Dessgleichen wird es von Schöller in Pillenform und in der Dosis von einem Scrupel bis zu einer halben Drachme bei Wechselfiebern mit Erfolg angewandt, auch in einigen Fällen von *febris intermittens larvata* ist das Chinoidin mit günstigem Erfolg gegeben worden.

Die Prüfung eines so zusammengesetzten, unsicheren Körpers, als dieses Präparat ist, kann nur schwierig und nicht mit voller Bestimmtheit festgestellt werden. Hellbraune, glänzende Farbe, starker, rein bitterer Geschmack, Luftbeständigkeit, Unlöslichkeit in kaltem Wasser, leichte und vollständige Löslichkeit in Alkohol, wie in wässeriger Säure, bedeutende Sättigungscapacität und namentlich vollständiges Abbrennen seiner Kohle auf dem Platinblech gelten für Kennzeichen der Reinheit und Güte des Chinoidins im Allgemeinen. Ein schmieriges, schwarzbraunes, partiell in Wasser lösliches, fremdartig schmeckendes, beim Verbrennen Asche zurücklassendes Präparat ist unbedingt zu verwerfen. Die gewöhnlichste Verfälschung des Chinoidins ist die mit Colophonium, welches namentlich beim Lösen des Präparats in verdünnter Schwefelsäure einen unlöslichen Rückstand gibt, dessgleichen ist die Lösung des Chinoidins mit Barytsalzen auf Schwefelsäure, und die beim Einäschern derselben im Porcellantiegel erhaltene Asche durch Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure und Vermischen der filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metallgehalt z. B. auf Kupfer und Blei zu prüfen.

Aricin.

Synonyme: Cusconin, Cinchovatin, Cinchonin, Quinovin. Chinovatin d. Manzini.

Name entnommen von dem Hafen *Arica* in der peruanischen Provinz *Arequipa*, von wo die Drogue zuerst nach Europa übergeführt wurde.

Formel nach Pelletier: $C_{20}H_{12}NO_3$.

					In 100 Theilen:
20	At. Kohlenstoff		1500	120	70,59
12	„ Wasserstoff		150	12	7,05
1	„ Stickstoff		175	14	8,23
3	„ Sauerstoff		300	24	14,13
1	„ Aricin	=	2125	170	100,00

Formel nach Manzini: $C_{46} H_{27} N_2 O_8$.

					In 100 Theilen:
46 At.	Kohlenstoff		3450	276	69,90
27 „	Wasserstoff		337,5	27	6,83
2 „	Stickstoff		350	28	7,07
8 „	Sauerstoff		800	64	16,20
1 „	Aricin	=	4937,5	395	100,00

Nach der zuerst angegebenen Formel dürften Cinchonin, Chinin und Aricin verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals im Paarling sein, nämlich:

$$NH_3\ (C_{20}\ H_9\ O\ ) = \text{Cinchonin}$$
$$NH_3\ (C_{20}\ H_9\ O_2) = \text{Chinin}$$
$$NH_3\ (C_{20}\ H_9\ O_3) = \text{Aricin}.$$

Aehnliche Verhältnisse, wie die hier so eben angegebenen, nehmen wir auch bei dem Strychnin und Brucin, Morphium und Codein wahr.

Geschichtliches: Das Aricin ist 1829 von Pelletier und Coriole in einer der sogenannten falschen Calisaya-Chinarinden, der Cusco- oder Aricachinarinde, und beinahe zu gleicher Zeit von Leverköhn entdeckt worden. Letzterer Chemiker belegte das neue Alkaloid mit dem Namen Cusconin. Die Mutterpflanze der der gelben China ähnlichen Cuscochina ist unbekannt. Später glaubte Manzini in der hellen Jaen- oder Tenchina, welcher gewöhnlich die *Cinchona ovata* als Mutterpflanze zugeschrieben wird, eine neue organische Salzbasis, welche er Chinovatin nannte, aufgefunden zu haben; Winckler erwies 1843 die Identität derselben mit dem Aricin.

Das Aricin wird aus der Cusco- und Jaenchina ganz auf dieselbe Weise wie das Chinin aus der braunen Chinarinde dargestellt. Leverköhn versetzt alkoholische Auszüge der Cuscochina mit Kalk-Brei bis zur Entfärbung und verdampft. Es bleibt eine nicht unbedeutende Menge einer krystallinischen, dem Cinchonin ähnlich schmeckenden Substanz zurück, welche durch Waschen mit Aether einigermaassen rein, namentlich frei von fettartigen Bestandtheilen, erhalten wird. Leverköhn behauptet zu gleicher Zeit, dass von Pelletier vielleicht eine ganz andere Rinde (?) untersucht sei, hat jedoch später diese Behauptung widerrufen. Aus einem Pfunde Cuscochina will Leverköhn etwa 2 Drachmen Aricin erhalten haben. Winckler reinigt das rohe Alkaloid, dessen Reinigung durch ein gelbes Harz, welches es enthält, ungemein erschwert wird, vermittelst Lösen in Essigsäure, Entfärben mit Bleiessig, Bleioxyd und Thierkohle, Fällen der entfärbten Lösung mit Ammoniak, nochmaliges

Lösen des Alkaloids in Weingeist und Umkrystallisiren dieser weingeistigen Solution.

Das Aricin schiesst in luftbeständigen, weissen, glänzenden durchscheinenden Nadeln an, ist unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol löslicher als Cinchonin und auch in Aether löslich (Unterschied von Cinchonin). Es ist geruchlos und anfänglich zwar geschmacklos, hintennach aber entwickelt es einen bitteren Geschmack, welcher zu gleicher Zeit mit einem brennenden und herben Gefühl verbunden ist. Wird es nach Manzini bis zu 185°—190° erhitzt, so schmilzt es zu einer bräunlichen, beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrenden Flüssigkeit, ohne hierbei etwas an seinem Gewicht zu verlieren. Das Aricin ist nicht flüchtig, und wird durch stärkere Hitze zerstört. Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt es eine dunkelgrüne Färbung an, während dem sich reines Chinin und Cinchonin damit ohne Färbung vereinigen; wenig verdünnte Salpetersäure färbt das Aricin gleichfalls noch grün, während dem es von sehr verdünnter Säure ohne Färbung gelöst wird. Die Aricinsalze schmecken sehr bitter, sind in Wasser und Alkohol leicht, jedoch nicht in Aether löslich, und sind, vorzugsweise aus heissen, concentrirten Lösungen leicht krystallisirbar. Nach Manzini löst sich das Aricin in ätzendem Ammoniak auf, und krystallisirt bei dem Verdampfen dieser Lösung wiederum aus. Wenn es hierbei aus seinen sauren Lösungen dergestalt gefällt wird, dass das Ammoniak in geringem Grade vorherrscht, so bildet der Niederschlag, nachdem er einige Tage in der Flüssigkeit gelegen hat, eine Masse weisser Krystalle von Perlmutterglanz. Eine weingeistige Lösung des Aricins röthet nach Manzini Lackmuspapier (?) und grünt Veilchensyrup. und die Aricinsalze werden durch Jodkalium, Platinchlorid, Goldchlorid und andere Chlormetalle gefällt.

Mit Schwefelsäure bildet das Aricin zwei Salze, nämlich ein neutrales oder vielmehr basisches und ein saures. Eine concentrire, warme, wässerige Lösung des ersten erstarrt nach dem Erkalten zu einer weisslichen, zitternden Gallerte, und bei dem Verdampfen derselben erhält man eine hornartige, durchscheinende, nicht krystallinische Masse im Rückstand, aus einer Lösung in Alkohol dagegen lässt sich dieses Salz in Krystallen erhalten.

Das saure schwefelsaure Aricin bildet keine Gallerte, und ist in glatten, glänzenden Nadeln krystallisirbar. Krystallisirtes schwefelsaures Aricin könnte möglicher Weise mit schwefelsaurem Chinin verwechselt werden, doch sind durch die charakteristische Reaction der Salpetersäure beide Alkaloide leicht unterscheidbar.

Das Aricin findet als Arzneimittel keine Anwendung, und es sind überhaupt keine Versuche über seine medicinische Wirksamkeit angestellt.

Das aus der *China nova* von Pelletier und Caventou dargestellte, auch von Winckler in derselben Rinde und in der Piton-China nachgewiesene Chinovabitter ($HO + C_{38} H_{29} O_9$), welches auch Chinovasäure, Chinovin und Esenbeckin genannt wird, kann, obschon sich dasselbe leicht mit Säuren verbindet, dennoch, da es zu gleicher Zeit schwach saure Eigenschaften zeigt, und ausserdem ein stickstofffreier Körper ist, unter den organischen Basen seine Stelle nicht finden, sondern ist den sogenannten Bitterstoffen zuzuzählen.

Pitoyin.

Synonym: Pitayin.

Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

Ein von Santen, Vauquelin, Pfaff, Pelletier, Petroz und Brera bemerktes, von Peretti 1835 und 1836 genauer erforschtes Alkaloid, welches in der aus Neu-Granada kommenden *Pitoya-* oder *Pitaya-China*, die auch *China bicolor*, *China Tecamez*, *China nova*, die *Quinquina peruviaca*? genannt wird, vorkommt. Die Mutterpflanze der so eben genannten Drogue ist noch nicht bekannt, nach Brera und Guibourt gehört sie vielleicht einer Art der Gattung *Exostemma* an. Eine von Muratori beschriebene und mit gleichem Namen belegte Rinde ist jedoch wahrscheinlich eine andere Pflanzen-Species als diejenige, aus welcher die oben genannte organische Basis erhalten wird. Ferrari hat bei einer früher mit der *China bicolor* angestellten Analyse in derselben kein Alkaloid nachgewiesen.

Darstellung des Pitoyins nach Peretti: „Das wässerige Extract der Rinde wird mit Alkohol von 34° ausgezogen, der Alkohol, nachdem mit Wasser verdünnt ist, durch Destillation entfernt, der Lackmus röthende Rückstand in Wasser gelöst, und mit Ammoniak gefällt. Der gelblichweisse Niederschlag wird mit Aether ausgezogen, welcher demselben gerbsaures Pitoyin entnimmt, und hierauf wird durch Kochen mit Wasser aus dem Rückstand reines Pitoyin ausgezogen.

Das Pitoyin ist in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt etwas über 100°, und sublimirt bei stärkerem Erhitzen partiell unverändert in feinen Nadeln. Im reinen Zustande schmeckt es nicht bitter, dagegen haben seine Salze einen bittern Geschmack.

Schwefelsaures Pitoyin erhält man, wenn man eine wässerige Lösung des Alkaloids mit Schwefelsäure neutralisirt, mit Thierkohle entfärbt, die überschüssige Säure durch Kalk vollständig abstumpft,

und bis zur Trockne verdampft. Das Salz bildet im reinen Zustande fächer-förmig gruppirte Säulen oder kleine strahlige Nadeln. Die Angaben über seine procentische Zusammensetzung sind durchaus ungenau, nach Einigen soll es auf 4% Säure 96% Basis, nach Anderen auf 34% Säure 66% Basis enthalten.

Das essigsaure Pitoyin ist unkrystallinisch.

Grunersche Chinabasen.

Der beiden, angeblich von **Gruner** entdeckten Basen ist schon bei der Beschreibung des Chinoidins kürzlich Erwähnung gethan worden. Obschon dieselben von höchst hypothetischer Beschaffenheit sind, so mag doch, der Vollständigkeit halber, eine kurze Beschreibung derselben folgen.

Die eine derselben ist angeblich in der *China de Carthagena* aufgefunden worden. Sie soll in feinen Nadeln krystallisiren, im isolirten Zustande geschmacklos sein, sich in Wasser nicht, jedoch leicht in Weingeist lösen. Von Aether soll sie in noch geringerer Menge, als das Chinin, aufgenommen werden. 100 Th. dieses Alkaloids sollen von 14,69 Schwefelsäure neutralisirt werden; die Sättigung desselben würde also bei Weitem beträchtlicher, als die des Chinins und des Cinchonins sein. Das schwefelsaure Salz soll in vierseitigen Säulen krystallisiren, und einen der Aloe ähnlichen, bittern Geschmack zeigen. Nach der Angabe Anderer soll diese Base überhaupt, sowohl was Krystallform, als auch andere Eigenschaften ihrer Salze anbelangt, mit dem Chinin übereinstimmen, nur soll sie keine die Fieber vertreibenden Wirkungen äussern. Sowohl die Carthagena-China, als auch das angebliche schwefelsaure Salz dieses vermeintlichen Alkaloids sollen überhaupt ohne alle medicinische Wirksamkeit sein.

Das zweite dieser Grunerschen Alkaloide soll sich in der *China nova* vorfinden, und 100 Th. desselben sollen nur 12,3 Schwefelsäure sättigen, die Sättigungs-Capacität desselben würde sich also etwa wie die des Chinins zur Schwefelsäure verhalten. Die Nichtexistenz dieses zweiten Grunerschen Alkaloids ist in neuester Zeit von **Hlasiwetz** bewiesen worden; es glaubt der genannte Chemiker die sichere Behauptung aufstellen zu können, dass in der *China nova* kein Alkaloid enthalten ist.

Blanchinin.

Mutis beschreibt unter diesem Namen oberflächlich ein Alkaloid, welches er in der sogenannten *China blanca*, die man von der *Cinchona ovifolia* oder *macrocarpa* ableitet, aufgefunden haben will. Alle weiteren Versuche hierüber fehlen.

Chinidin.

Entdecker Winckler, genauer von Leers 1852 untersucht.

Vorkommen; Vorzugsweise in der *China Bogota* neben wenig Chinin, zu 2,61 bis 2,66 %, in der *China Maracaibo* und in einer der *China Huamalies* ähnlichen Rinde.

Formel: $C_{36} H_{22} N_2 O_2$.

				In 100 Theilen:
36 At.	Kohlenstoff	2700	216	76,59
22 „	Wasserstoff	275	22	7,80
2 „	Stickstoff	350	28	9,93
2 „	Sauerstoff	200	16	5,68
1 „	Chinidin =	3525	282	100,00

Vergleicht man diese Formel des Chinidins mit der Laurent-schen des Chinins = $C_{38} H_{22} N_2 O_4$ und der des Cinchonins = $C_{38} H_{22} N_2 O_2$, so unterscheidet sich das Chinidin vom Chinin durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. C und 2 Aeq. O, und von dem Cinchonin durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. C.

Um die Basis rein darzustellen, löst man das Rohproduct des Handels in Alkohol von 90%, überlässt die Lösung der Einwirkung der Luft, bei dem freiwilligen Verdunsten setzt sich eine grünlich-gelbe, harzartige Masse an dem Rande der Gefässe ab. Die schönsten der erhaltenen Krystalle löst man, nachdem sie mit Alkohol abgespült sind, wiederum in Alkohol, wobei sich wiederum gelblich-grüne Masse ablagert. Diese Procedur wird so lange, als dieses überhaupt nöthig ist, wiederholt. Die fein pulverisirten Krystalle schüttelt man zuletzt so lange mit Aether, bis Chlorwasser und Ammoniak keine Chininreaction mehr zeigen.

Das eben erwähnte Rohproduct des Handels ist nach Pasteur ein Gemenge zweier verschiedener Alkaloide, des Chinidins und Cinchonidins, von welchen das letztere in der käuflichen Waare überwiegen soll. Das Chinidin ist nach Pasteur dem Chinin isomer, wasserhaltig, efflorescirt, lenkt die Polarisationsebene rechts, und nimmt auf Zusatz von Chlor und Ammoniak grüne Färbung an. Das Cinchonidin ist isomer mit dem Cinchonin, wasserfrei, lenkt die Polarisationsebene links, und wird durch Chlor und Ammoniak nicht grün.

Das reine Chinidin, wie es Leers beschreibt, bildet farblose, harte, glasglänzende, schief rhombische Prismen von 86° und 94° Kantenwinkel, und schmeckt nicht so stark bitter, als das Chinin. Es ist leicht zerreiblich, und das schneeweisse Pulver wird beim Reiben elektrisch. Bei 175° ist das Chinidin zu einer klaren, wein-

gelben Flüssigkeit schmelzbar, entzündet sich beim stärkeren Erhitzen, verbrennt mit rother, hell lodernder und stark russender Flamme, wobei eine voluminöse, leicht vollständig abbrennende Kohle zurückbleibt. Bei 17° löst sich ein Theil dieses Alkaloids in 12 Th. Alkohol von 0,835 spec. Gewicht, sowie auch in 2580 Th. Wasser. 100 Th. Aether nehmen nach Winckler 0,6923 Chinin, nach Leers 0,70 desselben auf.

Die Chinidinsalze lösen sich in Wasser im Allgemeinen leichter, als die Chininsalze, in Alkohol sind sie sehr leicht löslich, fast unlöslich in Aether. Man kennt saure und neutrale Chinidinsalze, von denen die neutralen durch Sättigung des Chinidins mit der betreffenden Säure, die sauren durch Anwendung von doppelt soviel Säure, als zu den neutralen erforderlich ist, dargestellt werden, und die meisten dieser Salze bilden grosse, glasglänzende Krystalle. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Kali, Natron und Ammoniak, einfach und doppelt kohlensaure Alkalien weiss und pulverförmig gefällt, bei längerem Stehen erscheint der Niederschlag, welcher im überschüssigen Fällungsmittel nicht löslich ist, krystallinisch; phosphorsaures Natron, Quecksilbersublimat und Silbersalpeter fällen gleichfalls weiss, Chlorgold hellgelb, Platinchlorid pomeranzengelb, Palladiumchlorür braun, Rhodanammonium weiss, Gerbesäure schmutzig gelb. Chinidin, sowie auch das schwefelsaure Salz desselben zeigen nach Bouchardat und Boudet Rotationsvermögen, indem die Polarisationsebene nach links gelenkt wird.

Neutrales schwefelsaures Chinidin bildet sternförmig gruppirte, lange, seidenglänzende Nadeln, welche sich bei 17° in 130, bei 100° in 16 Th. Wasser lösen, das saure schwefelsaure Chinidin ziemlich starke, asbestartig glänzende, schwach gelbgefärbte Nadeln.

Unterschwefligsaures Chinidin bildet ein krystallinisches Salz.

Das neutrale salzsaure Chinidin enthält 2 At. Wasser und erscheint, bei 100° getrocknet, in grossen, glasglänzenden, rhombischen Prismen, es ist in 27 Th. Wasser löslich. Das saure salzsaure Salz enthält gleichfalls bei 2 At. Wasser und bildet beim freiwilligen Verdunsten schöne, grosse, etwas gelbgefärbte, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Formel des Platindoppelsalzes ist nach Leers: $C_{36}H_{22}N_2O_2, 2HCl, 2PtCl_2 + 4HO$, die des Quecksilberdoppelsalzes: $C_{36}H_{22}N_2O_2, 2HCl, 2HgCl$.

Salpetersaures Chinidin krystallisirt in schönen, grossen, warzenförmigen Krusten, welche emailähnlich aussehen, und ist gleichfalls löslich.

Chlorsaures Chinidin, durch doppelte Zersetzung aus schwefel-

saurem Chinidin und chlorsaurem Kali dargestellt, bildet lange, weisse, seidenglänzende, büschelförmig gruppirte Prismen.

Flusssaures Chinidin ist ein krystallinisches Salz.

Die feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln des essigsauren Chinidins, welches beim Trocknen leicht einen Theil Säure verliert, sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, auch kleesaures und weinsaures Chinidin lösen sich schwer. Citronensaures, ameisensaures, buttersaures, baldriansaures, chinasaures und hippursaures Chinidin sind gleichfalls krystallinisch.

Chinicin und Cinchonicin.

Mit diesem Namen hat Pasteur neue, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche organische Basen belegt, welche beim Erhitzen von Chinin und Chininsalzen, dessgleichen von Cinchonin und Cinchoninsalzen entstehen sollen. Weitere Versuche werden über die Eigenthümlichkeit dieser Körper, welche im Allgemeinen viel Analogie mit den isomeren Basen, aus welchen sie entstehen, zeigen, und welche auch unter sich vielfache Aehnlichkeiten besitzen, entscheiden. Beide Basen verbinden sich leicht mit Kohlensäure, lenken die Polarisationsebene rechts ab, treiben in der Kälte das Ammoniak aus seinen Salzverbindungen, schmecken bitter und zeigen fiebervertreibende Wirkung.

II. Unter-Abtheilung der Abtheilung IV.

In den Papaveraceen vorkommende Basen.

Morphium.

Synonyme: Morphina, Morphin. Französisch: Morphine.

Name entlehnt von Μορφευς, dem Gott der Träume, und dieses von μορφη, Gestalt, Bild, wegen der Gestalten und Bilder, die durch Träume hervorgerufen werden.

Es kommt im Opium und dem Milchsafte des bei uns vorkommenden Mohnes (*Papaver somniferum, orientale*), vielleicht auch in anderen Arten der Gattung *Papaver* vor, und ist an eine eigenthümliche Säure, die Meconsäure oder Mohnsäure, nach anderen Angaben zu gleicher Zeit auch an Essigsäure (?) und an Schwefelsäure (?) gebunden. Der in Europa, namentlich in Frankreich, Deutschland und England gezogene Mohn enthält nach den Untersuchungen von Vogel, Blondeau, Chevallier, Delafolie, Geiger und Dublanc geringere Quantitäten von Morphium und Narcotin, als der orientalische, eine Meinung, welche auch durch viele Aerzte, von denen europäisches Opium, Mohnextract u. s. w. als Arzneimittel angewandt worden sind, und welche diese Präparate bei Weitem weniger wirksam fanden, bekräftigt wird. Vauquelin dagegen will aus Opium, welches aus in den Gärten zu Beauvois

und Paris gezogenem Mohn dargestellt war, Morphium in nicht viel geringerer Quantität, als aus dem levantischen Opium erhalten haben. Tilloy zu Dijon hat aus den getrockneten Kapseln des Mohnes Morphium dargestellt. 700 Gran Opium, aus englischem Mohn durch Cowley und Staines gezogen, gaben nach Hennel 48 Gran Morphium oder 6,8%. Winckler erhielt aus 32 Unzen gröblich gestossenen, vollkommen reifen und trockenen Mohnköpfen, aus welchen die Samen vollständig entfernt waren, 30 Gran Morphium, bei einer zweiten Bearbeitung einer gleichen Menge Mohnköpfe erhielt er jedoch nur 20 Gran Morphium und einige Gran Narcotin. Merck erhielt gleichfalls aus 32 Unzen Mohnköpfe 18 Gran Morphium. Die Versuche, welche von Maylink, Stratingh und Biltz nach der erwähnten Richtung hin angestellt sind, lieferten kein günstiges Resultat. Pelletier behauptet, aus 60 Gran Smyrnaer Opium 4,25 Gramm Morphium, aus 60 Gramm französischen Opiums dagegen 6,17 Gramm sehr weissen Morphiums erhalten zu haben, welche letztere Angabe jedoch sehr zweifelhaft sein möchte. In neuester Zeit hat auch Meurein Versuche über den Morphium-Gehalt des weissen Mohnes angestellt und gefunden, dass auch die Blätter, Stengel u. s. w. in den verschiedenen Phasen ihrer Entwickelung Morphium enthalten, und dass die in den verschiedenen Theilen des Mohnes enthaltenen Mengen Morphium in directem Verhältniss zu dem fortschreitenden Wachsthum der Pflanze stehen. Der Zeitpunkt, wo die Kapseln am meisten Morphium enthalten, liegt kurz vor der Reife ihrer Samen, und die grossen Mohnkapseln enthalten mehr Morphium, als die mittlern und kleinen. Nach der Reife der Frucht nimmt die Menge des Morphiums in der ganzen Pflanze ab.

Formel nach Liebig: $C_{35} H_{20} N O_6$.

				In 100 Theilen:
35 At.	Kohlenstoff	2625	210	71,90
20 „	Wasserstoff	250	20	6,83
1 „	Stickstoff	175	14	4,84
6 „	Sauerstoff	600	48	16,44
1 „	Morphium =	3650	292	100,00

Formel nach Regnault: $C_{34} H_{18} N O_6$.

				In 100 Theilen:
34 At.	Kohlenstoff	2550	204	71,83
18 „	Wasserstoff	225	18	6,33
1 „	Stickstoff	175	14	4,99
6 „	Sauerstoff	600	48	16,85
1 „	Morphium =	3550	284	100,00

Formel nach Laurent: $C_{34}\,H_{19}\,NO_6$.

				In 100 Theilen:
34 At.	Kohlenstoff	2550	204	71,58
19 „	Wasserstoff	237,5	19	6,66
1 „	Stickstoff	175	14	4,92
6 „	Sauerstoff	600	48	16,84
1 „	Morphium =	3562,5	285	100,00

Vergleicht man die Liebigsche Formel $C_{35}\,H_{20}\,NO_6$ mit der Formel des gleichfalls im Opium vorkommenden Codeïns $= C_{35}\,H_{20}\,NO_5$, so sieht man, dass beide nur durch 1 At. Sauerstoff von einander abweichen, dass also wahrscheinlich im Milchsafte des Mohns die eine dieser Basen aus der anderen durch einfache Aufnahme oder Abgabe von Sauerstoff entsteht. Ein ähnliches Verhältniss finden wir bei den in den Chinarinden vorkommenden Basen, dem Chinin, Cinchonin und Aricin, ferner bei dem Strychnin und Brucin, und man kann demgemäss diese Alkaloide mit Wahrscheinlichkeit als verschiedene Oxyde eines und desselben Paarlings betrachten. In so vielfachen Beziehungen auch Morphium und Codein zu einander stehen, so sind beide Basen doch durch das Verhalten des Morphiums gegen Jod, Salpetersäure und Eisensalze auf charakteristische Weise, und eben so dadurch, dass das Codein durch Ammoniak nicht gefällt wird, verschieden.

Der Vollständigkeit und des geschichtlichen Interesses halber mögen auch ältere Analysen des Morphiums hier ihren Platz finden.

Pelletier und Dumas fanden im Morphium 1823:

	C 72,02	N 5,53	H 7,61	O 14,84
Brande fand:	C 72,0	N 5,5	H 5,5	O 17,0
Göbel fand:	C 64,8	N 6,0	H 3,9	O 25,3
Bussy fand:	C 69,0	N 4,5	H 6,5	O 20,0

4 Decigramm enthalten nach Letzterem:

C 0,276
H 0,026
O 0,080
N 0,018

Geschichtliches: Unreines Morphium war bereits im 17ten Jahrhundert unter dem Namen „*Magisterium Opii*“ bekannt, reines Morphium wurde zuerst von Derosne 1803 beobachtet, und kurze Zeit nachher (1804) von Sertürner, etwas später von Seguin und Vogel genauer beschrieben. 1816 erkannte Sertürner zuerst mit Bestimmtheit das Morphium als eine **salzfähige Basis**. Abgesehen davon, dass diese Entdeckung schon an und für sich für die gesammte, namentlich die pharmaceutische Chemie, von der

grössten Bedeutung ist, gebührt Sertürner ganz unbestritten das grosse Verdienst, wenigstens den Weg zu der Darstellung der gesammten übrigen organischen Basen gebahnt zu haben. Robinet sprach 1824 zuerst und bestimmt die Ansicht aus, dass das Morphium als Salz, und zwar als meconsaures, in dem Opium enthalten sei.

Darstellungs-Methoden: Sertürner zieht trockenes, zerschnittenes Opium so lange mit heissem destillirtem Wasser aus, als dieses noch gefärbt erscheint, und fällt sodann aus den durch Abdampfen concentrirten und vereinigten Auszügen mit überschüssigem ätzendem Ammoniak das Morphium. Dasselbe erscheint in weissgrauen, bald krystallinisch erscheinenden Flocken, und beträgt in der Regel ein Viertel der Gewichtsmenge des in Arbeit genommenen Opiums. Am einfachsten reinigt man das so erhaltene, unreine Morphium, nachdem es sorgfältig mit kaltem Wasser abgewaschen ist, durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren in heissem Weingeist. Das so erhaltene Morphium ist jedoch niemals frei von Narcotin. Später bediente sich Sertürner zum Ausziehen des Opiums der verdünnten Essigsäure, sowie er überhaupt auch schon Behufs der vollständigen Reinigung des Alkaloids wiederholtes Binden an eine Säure (Schwefelsäure), und abermalige Fällung durch Ammoniak vorschlug.

Robiquet kocht eine wässerige, concentrirte Opiumabkochung eine Viertelstunde hindurch mit Bittererde (etwa 2% derselben von dem Gewichte des in Arbeit genommenen Opiums), wäscht den durch Filtriren von der Flüssigkeit abgesonderten, grauen Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus, spült sodann, um den anhängenden Farbstoff einigermaassen zu entfernen, mit verdünntem, lauwarmem Weingeist ab, und vollendet die Reinigung des Morphiums durch wiederholtes Auflösen in wasserfreiem Alkohol und Umkrystallisiren. Robiquet wandte zur Fällung des Morphiums die Bittererde an, um zu beweisen, dass die basische Reaction des erhaltenen Alkaloids nicht von einem Ammoniakgehalte bedingt sei, sonst verdient die Bittererde vor dem Ammoniak als Fällungsmittel weiter keinen Vorzug. Robiquet's Morphium ist gleichfalls mit Narcotin verunreinigt.

Nach Robinet hat man das Opium einigemal mit der sechsfachen Menge einer Kochsalzlösung von 1,1155 spec. Gewicht auszuziehen, bei welchem Processe sich durch doppelte Zersetzung mekonsaures Natron und salzsaures Morphium erzeugen. Die vereinigten Auszüge werden hierauf verdampft, wobei sich das unreine salzsaure Morphium (Robinet's vermeintliches codesaures Morphium) als eine braune, öläbnliche Substanz, oder eine harzige Masse auf

der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet. Man zieht das oben genannte Salz mit siedendem Alkohol aus, und lässt krystallisiren, welches Verfahren man Behufs der Reinigung der Krystalle wiederholt. Das salzsaure Morphium wird nun durch Ammoniak zerlegt, und das erhaltene Morphium durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt. Diese Methode liefert ein reines Morphium, indem das Narcotin die Eigenschaft besitzt, durch eine Kochsalzlösung niedergeschlagen zu werden.

Das von Wittstock vorgeschlagene und in die 4te Ausgabe der preussischen Pharmacopoe übergegangene Verfahren ist folgendes: Opium wird mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure und 32 Th. Wasser) dreimal durch Digestion ausgezogen, und sämmtliche klare Auszüge werden mit Kochsalz versetzt, worauf man ablagern lässt. Narcotin wird, wie schon oben bemerkt, durch die Kochsalzlösung niedergeschlagen. Die abgegossenen, dem Franzwein an Farbe ähnlichen Flüssigkeiten werden mit ätzendem, ein wenig im Ueberschuss zugesetztem Ammoniak gefällt, worauf man etwas erwärmt, vier und zwanzig Stunden stehen lässt und den Niederschlag abfiltrirt. Letzterer muss sodann, wie Leverköhn vorschlägt, nach dem Auswaschen mit Wasser durch Lösen in Alkohol von 0,86 Gewicht, welcher durch Destillation wieder zu entfernen ist, gereinigt werden. Mohnsaure, äpfelsaure und phosphorsaure Salze, desgleichen färbende Stoffe bleiben, als in Alkohol nicht lösliche Körper, zurück. Das noch etwas gelb gefärbte Morphium, welches vielleicht noch eine geringe Menge Narcotin enthält, ist durch abermaliges Binden an Salzsäure, Krystallisiren des Salzes, Lösen desselben und Zerlegung mit Ammoniak zu reinigen. Es ist, nachdem es durch Filtriren von der Flüssigkeit abgesondert, nochmals in Alkohol zu lösen, und der Alkohol, wie bereits angegeben, zu entfernen. Man erhält auf diese Weise ein reines, ungefärbtes, namentlich Narcotin-freies Präparat. Auch durch Behandeln mit Aether kann dem Morphium das beigemengte Narcotin entzogen werden. Die Wittstock'sche Methode hat jedoch den Nachtheil, dass durch ungeübte Hände neben dem Narcotin auch das Morphium ausgefällt wird, welches wohl zu beachten ist.

Duflos, welcher schon früher zwei, jedoch minder empfehlenswerthe Methoden zur Darstellung des Morphiums vorgeschlagen hatte, gab später eine dritte, welche sich auf die von ihm zuerst gemachte Beobachtung, dass doppelt kohlensaures Kali das Narcotin und nicht das Morphium aus Opiumauszügen fällt, gründet. Wässerige, in der Kälte durch Maceration erhaltene Opiumauszüge werden nach dem Vermischen filtrirt, und alsdann in einem Pfunde (16 Unzen) der

Auszüge zwei Unzen doppelt kohlensaures Kali, und zwar ohne Mitwirkung der Wärme gelöst. Der Niederschlag, welcher sich hierbei gebildet hat, wird abfiltrirt, und die klare Flüssigkeit in einem geeigneten Gefäss so lange gekocht, bis durch Entweichen eines Theiles der Kohlensäure anderthalb-kohlensaures Kali entstanden ist. Aus der Flüssigkeit, welche man vier und zwanzig Stunden der Ruhe überlassen hat, schiesst unreines Morphium als ein schmutzig weisses, krystallinisches Pulver an, welches man nach dem Abspülen mit heissem Wasser durch Binden an verdünnte Schwefelsäure, Versetzen mit dem doppelten Gewichte Alkohol, so dass das Ganze $^{9}/_{4}$ des verarbeiteten Opiums beträgt, und Niederschlagen mit ätzendem Ammoniak, welches man bis zum geringen Ueberschuss zusetzt, reinigt. Sollten die ausgeschiedenen Krystalle noch nicht farblos erscheinen, so müssen sie wiederholt dieser Verfahrungsweise unterworfen werden. In den geistigen Flüssigkeiten ist Narcotin u. s. w., aber wenig Morphium enthalten. Duflos erhielt auf diese Weise aus 4 ℔ Opium 4 Unzen, mir lieferten 2 ℔ Smyrnaer Opium auf diese Methode 1 Unze 6 Drachmen 47 Gran Morphium.

Merck zieht Opium viermal mit kaltem Wasser bis zur Erschöpfung aus, verdampft diese Auszüge bei gelinder Wärme bis zur starken Syrups-Consistenz, und versetzt dieselben noch warm mit einem beträchtlichen Ueberschusse von gepulvertem kohlensauren Natron, so lange als noch Ammoniakgas entbunden wird, lässt erkalten, und reinigt den nach 24 Stunden gesammelten Niederschlag durch Waschen mit kaltem Wasser, so lange als dieses stark gefärbt wird, und später mit kaltem Weingeist von 0,85 Gewicht. Das so erhaltene Morphium bindet er nochmals an Essigsäure, filtrirt durch ein Kohlenfilter, und zersetzt mit Ammoniak. Ueber die nöthigen Cautelen zur Darstellung des essigsauren Salzes siehe Seite 268. Das erhaltene, abermals gut ausgewaschene Morphium ist, um es vollkommen rein zu erhalten, nochmals in heissem Weingeist zu lösen und umzukrystallisiren. Durch Verdunsten der geistigen Lösung erhält man den Rest des Alkaloids. 3 ℔ Opium, auf die oben beschriebene Weise bearbeitet, lieferten mir 3 Unzen 25 Gran Morphium.

Die Methode von Mohr gründet sich auf das Verhalten des Morphiums gegen Kalkhydrat, Morphium wird nämlich durch dasselbe anfänglich zwar gefällt, bildet aber mit einem Ueberschusse desselben später eine lösliche Verbindung. Wässerige Opiumauszüge werden im siedendheisen Zustande mit gleichfalls siedendheisser Kalkmilch versetzt (auf 6 Theile des in Arbeit genommenen Opiums 1 Theil Kalkmilch), das Gemisch lässt man einige Minuten kochen, und seihet es durch Leinwand. In der zurückbleibenden Kalkmasse bleiben

namentlich Meconsäure und das Narcotin mit andern verunreinigenden, vorzüglich färbenden Stoffen, und in der dunkel weingelb gefärbten Lösung ist das Morphium enthalten. Dann concentrire man die Flüssigkeit durch Abdampfen, bis sie etwa doppelt soviel beträgt, als Opium in Arbeit genommen wurde, erwärme sie nach mehrmaligem Filtriren bis zum Sieden, und setze sodann auf 1 ℔ des in Arbeit genommenen Opiums etwa 1 Unze pulverisirten Salmiak hinzu. Das auf diese Weise frei werdende Ammoniak (Chlorwasserstoff des Salmiaks tritt an Kalk, mit welchem das Morphium in der Lösung verbunden war) bewirkt Fällung des Alkaloids, die weitere Reinigung der etwa noch gefärbt erscheinenden Krystalle ist bekannt. Mohrs Methode ist für die Bereitung des Morphiums im Grossen wohl die beste, und wird auch von Wittstein sehr praktisch gefunden; da jedoch, wo eine schnelle Ausführbarkeit der Darstellung die Hauptaufgabe ist, verdienen nach Bley und Diesel diejenigen Methoden den Vorzug, welche auf Ausziehen des Opiums mit angesäuertem Wasser gegründet sind. Die mit saurem Wasser ausgezogene Opiummasse ist nämlich nicht nur bei Weitem leichter auszupressen, sondern die sauren Flüssigkeiten gehen auch leichter und rascher durch das Filtrum.

Eine der Mohr'schen ähnliche Methode wurde schon früher von Thiboumery, dem Vorsteher der Pelletier'schen Fabrik, vorgeschlagen. Der genannte Chemiker versetzt zur Abscheidung des Morphiums vom Kalk die Lösung dieser beiden Stoffe geradezu nur mit soviel Salzsäure, als zur genauen Neutralisation der Kalkerde nothwendig ist, durch welches Verfahren gleichfalls Morphium niedergeschlagen wird. Diese Methode erfordert jedoch einen geübteren Arbeiter. Nach den Methoden von Thiboumery und Mohr entsteht sehr leicht etwas kohlensaurer Kalk, und es kann dadurch ein Theil des Morphiums niedergeschlagen werden; um diesem Uebelstande zu begegnen, hat Herzog vorgeschlagen, das Morphium zum zweiten Male in kalter verdünnter Aetzkalilauge zu lösen, und die Lösung mit Thierkohle bis zur Entfärbung zu schütteln. Dann wird filtrirt, die Kohle mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen, das nicht zu concentrirte Filtrat bis zum Sieden erhitzt, und mit soviel reiner heisser, concentrirter Salmiaklösung vermischt, dass das Kali vollkommen neutralisirt ist. Das Morphium bleibt beim freiwilligen Verdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit in ganz farblosen, grossen, schönen Krystallen zurück. Wenn man nur so viel Kalilauge nimmt, als zur Lösung des Morphiums nöthig ist, und die Flüssigkeit nach Zusatz der Salmiaklösung einige Tage leicht bedeckt an der Luft stehen lässt, um das überschüssige Ammoniak zu

verflüchtigen, so erleidet man durchaus keinen Verlust an der Ausbeute.

Ausserdem sind noch Vorschriften zur Gewinnung des Morphiums von Henry und Plisson, Dublanc, Hottot, Girardin, Tilloy, Preuss, Seguin, Fauré, Robertson, Thomson, Choulant, Anichini, Lange, Winckler, Staples, Regimbeau, Guillermond, Galvani, Couerbe, Gregory und Andern vorhanden.

Boussingault und Payen schlagen folgende Methode vor, um das Opium auf seinen Gehalt an Morphium zu prüfen. 25 Gramm Opium, welches in dünne Scheiben zerschnitten ist, werden 24 Stunden hindurch mit 150 Gramm Wasser macerirt, sodann wird die Masse in einem Mörser zu einem dünnen Brei zerrieben, und dieser auf ein Filter gebracht. Die noch zusammenhängenden Stücke des Opiums werden abermals einem ähnlichen Verfahren unterworfen, und der zweite Brei auf dasselbe Filter gebracht, hierauf wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser ungefärbt abläuft. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden nach dem Filtriren 10 Minuten mit überschüssiger Kalkmilch gekocht, filtrirt, mit Salzsäure gesättigt, das Morphium durch Ammoniak niedergeschlagen, und das überschüssig zugesetzte Ammoniak durch Kochen ausgetrieben. Das niedergeschlagene Morphium wird auf einem Filter zuerst mit schwachem kaltem Weingeist abgespült, und sodann in siedendem Weingeist von 0,85 Gewicht gelöst. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt das Morphium, dem beigemengtes Narcotin durch Aether zu entziehen ist. Opium aus Constantinopel enthält nach Merck 15% Morphium, in dem Smyrnaer Opium fand der genannte Chemiker 3, 4, 7, 11, 13 bis $15\frac{1}{2}$%, in dem ägyptischen Opium 6—7%, in dem persischen nur 1% Morphium. Bley und Diesel fanden in dem Opium aus Smyrna $5\frac{1}{2}$%, Smyttau fand in dem Bombay-Opium $2\frac{1}{2}$—$3\frac{1}{2}$%, in dem Malwa-Opium 3—5% und in dem in dem botanischen Garten zu Bombay dargestellten Opium $7\frac{3}{4}$—$8\frac{1}{4}$% Alkaloid. Blondeau, welcher durch Gährung die anderen Bestandtheile des Opiums entfernt zu haben glaubt (?), will 11% Morphium im Opium nachgewiesen haben, und Guibourt und Robiquet äussern sich, in Folge der von ihnen angestellten Versuche, wenigstens nicht ungünstig über den Blondeau'schen Vorschlag. Gutes Opium soll durchschnittlich etwa 10% Morphium enthalten.

Erklärung der Darstellungs-Methoden des Morphiums: Das Morphium ist, wie schon bemerkt, an Meconsäure in dem Opium gebunden vorhanden, und es ist dieses Salz für sich, sowie auch in Verbindung mit Salzsäure oder Essigsäure in Wasser löslich. Alkalien zerlegen das Morphiumsalz, Morphium fällt, zum Theil mit Narcotin,

Harz, färbenden Stoffen verunreinigt, als unlöslich nieder, und wird durch Waschen mit Wasser, Lösung in Alkohol, vorsichtiges Binden an eine schwache Säure, abermalige Zerlegung durch Alkalien, Behandeln mit Thierkohle, Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt. Zugesetzte Salzlösungen, wie z. B. Kochsalz, haben neben der bereits bei der Robinet'schen Methode angeführten Wirkung durch doppelte Zersetzung auch noch den anderweitigen Zweck, die färbenden Theile des Opiums, welche darin entweder unlöslich oder wenigstens schwerlöslich sind, zu entfernen, und auf diese Weise die Reinigung des Alkaloids zu fördern.

Wenn das Morphium in reinem Zustande aus einer Lösung in Alkohol anschiesst, so bildet es kleine, durchsichtige, glänzende, farblose Krystalle, meist rectanguläre Säulen, welche entweder gerade oder schief abgestumpft, oder auch mit zwei Flächen zugeschärft sind, nach Merck schiesst es auch zum Theil in Oktaëdern an. Andere wollen es in kubischen (?), wahrscheinlich kurzen, rectangulären Säulen erhalten haben. Wird es jedoch durch caustisches Ammoniak aus seinen Salzen niedergeschlagen, so erscheint es in Gestalt weisser, käseartiger Flocken, die bisweilen später, indem sie sich vereinigen, krystallinisch werden. Die Krystalle, welche in gelinder Wärme unter Wasserverlust undurchsichtig werden, sind nach Liebig ein Hydrat, welches auf 1 At. Wasser 2 At. Morphium enthält, beim vorsichtigen Erhitzen entweicht das Wasser. Das Morphium lenkt das polarisirte Licht nach links, ist luftbeständig, geruchlos, aber in fein zertheiltem Zustande von einem beträchtlich bittern, lange auf der Zunge anhaltenden Geschmack. Kaltes Wasser äussert fast keine Wirkung auf dasselbe, und auch in heissem Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Nach Merk bedarf man 500 Theile, nach Duflos 400 Theile, nach Andern gar nur 100 Theile (?) kochenden Wassers zur Lösung von einem Theile Morphium. Die Versuche, welche ich mit Morphium, welches nach der Duflos'schen Methode dargestellt war, anstellte, sind mit denen des erwähnten Autors ziemlich übereinstimmend. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt das Morphium beim Erkalten theilweise wieder heraus, und die erkaltete Lösung enthält etwa $^1/_{1000}$ Morphium. Jodsäure färbt sie gelb, Goldchlorid blau, Silbersolution in kurzer Zeit schwarzgrau, und die violette Lösung des mineralischen Chamäleons schön grün (Duflos). Diese schwankenden Angaben hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser rühren sicher nur davon her, dass man zu allen diesen Versuchen bald reineres, bald unreineres Morphium verwandte. Vierzig Theile kalten und dreissig Theile kochenden, absoluten Alkohols lösen nach einigen Angaben einen Theil Morphium,

Bucholz gebrauchte 24 Theile siedenden Alkohols von 0,960 zur Lösung eines Theils Morphium, nach Duflos lösen 100 Theile siedenden Alkohols von 0,830 $7\frac{1}{2}$ Theile Morphium, von denen jedoch beim Erkalten wieder $2\frac{1}{2}$ Theile auskrystallisiren. Ueber diese verschiedenen Angaben gilt dasselbe, was bei der wässerigen Lösung gesagt ist. Die wässerige, sowie die geistige Lösung des Morphiums schmecken bitter, und sind von alkalischer Reaction, sie stellen nicht allein die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, sondern bräunen auch Curcuma- und Rhabarberpapier, grünen jedoch nach Guibourt nicht die Malventinctur. Aether ist beinahe ohne Einwirkung auf das Morphium (Geiger), auf welche Weise es sehr gut von Narcotin getrennt werden kann, welches letztere ziemlich leicht darin löslich ist. Mit ätherischen, sowie mit fetten Oelen, auch mit Campher geht das Morphium Verbindungen ein. Wenn man Morphium und auch Strychnin mit Salpetersäure auf ähnliche Weise, wie es beim Narcotin angegeben werden wird, behandelt, so entsteht nach Anderson eine Reihe flüchtiger, noch nicht näher erforschter Basen. Gelinde erhitzt schmilzt das Morphium, wobei es sein Krystallisationswasser, wie schon bemerkt, verliert, und gelbliche Färbung annimmt, beim Erkalten wird es wiederum weiss und erstarrt krystallinisch; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird es zerstört, und erzeugt die gewöhnlichen Producte stickstoffhaltiger, organischer Körper, kohlensaures Ammoniak, brenzliches Oel u. s. w., wobei es sich purpurn färbt, und beim Erkalten zu einer schwarzen, harzähnlichen Masse erstarrt, an der Luft verbrennt es schnell mit lebhafter, rother, stark russender Flamme und mit Hinterlassung unverbrennbarer Kohle, welche jedoch bei fortgesetztem Erhitzen vollständig zerstörbar ist. Alkalien, namentlich ätzendes Kali und Natron, lösen das Morphium auf, wesshalb man die eben genannten nicht zu dessen Fällung verwenden kann, Ammoniak äussert zwar geringere, lösende Kraft auf dasselbe, darf jedoch auch nicht in allzugrosser Menge bei der Fällung des Alkaloids zugesetzt werden, Kalkerdehydrat nimmt das Morphium in ziemlich beträchtlicher Menge auf. Alle Lösungen des Morphiums äussern heftige, betäubende Wirkungen auf den thierischen Organismus.

Prüfung auf Reinheit des Morphiums: Dasselbe sei schön weiss und von der angegebenen Krystallform, bilde namentlich keine breite Nadeln, es sei kaum in Aether löslich, also frei von Narcotin, schmecke bitter, und werde von ätzenden Alkalien gelöst. Beim Erhitzen auf dem Platinblech brenne es, ohne Rückstand zu lassen, zuletzt vollständig ab, und gegen Eisenchlorid zeige es das characteristische Verhalten. Mit Essigsäure gebe es ein in Wasser leicht lösliches, mit Salzsäure ein etwas schwerer lösliches, leicht krystallisirendes

Salz. Beide Salze müssen bitter schmecken, durch Ammoniak stark, durch Gallustinctur aber spärlich oder gar nicht niedergeschlagen werden. Vorzugsweise ist das Morphium häufig mit Knochenerde, herrührend von der zur Entfärbung angewandten Knochenkohle, verunreinigt, dessgleichen ist es auch wohl mit Gyps, kohlensaurem Kalk, vegetabilischen Pulvern u. s. w. verfälscht, welche beim Lösen in Weingeist sammt und sonders zurückblieben. Die vegetabilischen Pulver geben sich ausserdem beim Erhitzen durch einen brenzlichen Geruch zu erkennen. Die salpetersaure oder essigsaure Lösung des Präparats werde durch Silbersalpeter, salpetersauren Baryt, kleesaures Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak nicht getrübt, im entgegengesetzten Falle ist das Morphium nicht frei von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Kalk und Bittererde. Es braucht wohl kaum in Erinnerung gebracht zu werden, dass, falls kleesaures Ammoniak eine Fällung bewirkt, der Niederschlag vor der Prüfung auf Bittererde zu entfernen ist.

Die Salze des Morphiums werden dadurch dargestellt, dass man das Alkaloid in verdünnter Säure bis zur Sättigung löst, die Lösung verdampfen lässt, und dieselbe dergestalt zur Krystallisation befördert. In den Morphiumsalzen sind Säure und Base vollständig neutralisirt, die Salze sind fast alle krystallisirbar, geruchlos, aber sehr bitter und scharf schmeckend und von giftiger Wirkung. Als bezeichnend für das Morphium und dessen Salze möchte Folgendes gelten. Salpetersäure färbt Morphium nnd dessen Salze in fester Form roth, später, besonders beim Erwärmen, pomeranzengelb und beim Kochen heller werdend, welche Eigenschaft das Narcotin nicht besitzt. Strychnin und dessen Salze verhalten sich jedoch dem Morphium und dessen Salzen in dieser Beziehung ganz gleich. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ertheilt dem Morphium eine schmutziggrüne, dem Narcotin aber eine blutrothe Farbe. Wenn man nach C. Marchand das Morphium ganz auf dieselbe Weise, wie es Seite 212 bei dem Cinchonin angegeben worden ist, mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd behandelt, so erhält man das Morphetin, ein Product der Einwirkung des Sauerstoffs *in statu nascenti* auf das Morphium. Das Morphetin ist ein brauner, amorpher, bitter schmeckender, in Alkohol wenig, dagegen leicht in Wasser mit gelblicher Färbung löslicher Körper, die wässerige Lösung zeigt saure Reaction, wird durch Alkalien dunkler, durch Säuren heller gefärbt, und schlägt den Bleiessig nicht nieder. Conc. Schwefelsäure löst nur sehr wenig desselben, dagegen ist es unter gelber Färbung leicht in Salpetersäure löslich, wird es noch länger mit Bleihyper-

oxyd behandelt, so wird es in einen gelben, sauren, zerfliesslichen Körper umgestaltet.

Wenn man Chlorgas in Morphium, welches in Wasser fein vertheilt ist, leitet, so tritt zuerst eine orangegelbe, dann hellrothe Färbung und vollständige Lösung ein, wird das Einströmenlassen des Gases fortgesetzt, so tritt wiederum eine gelbe Färbung ein, und es wird zu gleicher Zeit ein flockiger Körper ausgeschieden. Nach dem Auswaschen und Bringen auf ein Filter ist derselbe unter Zurücklassung einer schwarzen, geschmacklosen Masse, einer Art von Apothem, partiell in Alkohol löslich. Das Morphium wird überhaupt unter allen organischen Basen am schnellsten von Chlor angegriffen.

Beim Zusammenreiben von 1/4 oder 1/2 Th. Jod mit einem Theile Morphium bildet sich eine braunrothe, anfänglich nicht den Geruch des Jods zeigende Masse, später tritt jedoch derselbe unter gleichzeitiger, dunkler Färbung ein, die Masse ist in einer entsprechenden Quantität kochenden Wassers löslich, und die saure Lösung enthält freie Hydrojodsäure, vorausgesetzt, dass 1 Th. Jod mit einem halben Theile Morphium zusammengerieben war, bei geringeren Mengen Jod ist die Flüssigkeit neutral, in beiden Fällen jedoch enthalten die Flüssigkeiten viel hydrojodsaures Morphium gelöst (Pelletier). Wenn gleiche Theile Jod und Morphium mit siedendem Alkohol behandelt werden, so tritt vollkommene Lösung ein, und bei dem Abdampfen sondert sich zuerst ein brauner Körper, später krystallinisches hydrojodsaures Morphium, welches durch die oben erwähnte braune Substanz stark gefärbt ist, aus. Der erwähnte braune Körper scheint keine Verbindung des Jods mit Morphium zu sein, er wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien zerlegt, und es kann weder durch Metalle, noch durch Oxyde, noch durch Salze Morphium daraus erhalten werden. Dieses von Pelletier ermittelte Verhalten des Jods gegen Morphium charakterisirt es vor sehr vielen andern organischen Basen. Kommt Jodsäure, selbst im verdünnten Zustande, mit Morphium oder dessen Salzen in Berührung, so erfolgt Zerlegung der Jodsäure, indem sich unter Verbreitung eines starken Jodgeruchs Jod in kermesfarbenen Flocken ausscheidet (Serullas). Diese Reaction, welche noch bei 7000facher Verdünnung durch gelbe Färbung angedeutet wird, und welche auch vermittelst eines Gemisches von jodsaurem Kali mit Schwefelsäure hervorgebracht werden kann, hat das Morphium nicht mit dem Narcotin, Strychnin und Brucin gemein. Jodtinctur fällt gleichfalls kermesfarben, Pikrinsalpetersäure bewirkt einen schwefelgelben, pulverigen Niederschlag.

Eisenchlorid bläut Morphium, sowie dessen Salze lebhaft (Robinet). Die blaue Farbe wird durch Säuren aufgehoben, während

Alkalien dieselbe herstellen und erhöhen, hiedurch ist das Morphium sowohl von Narcotin, als auch von andern Alkaloiden vollkommen unterscheidbar. Nach Pelletier's Ansicht soll das Eisenoxyd dem Morphium Sauerstoff entziehen, und sich dadurch in eine Säure (Eisensäure?) umgestalten, welche mit dem reducirten Eisenoxydul diese schöne blaue Verbindung bilden soll. Wahrscheinlicher als diese, auf schwankenden Gründen beruhende Annahme ist eine andere, nach welcher die Wirkung des Eisenoxyds möglicher Weise darin besteht, dass der Sauerstoff desselben einen Theil Wasserstoff des Morphiums oxydirt, und dass auf diese Weise ein blauer, in Eisenoxydulsalzen löslicher Körper gebildet wird.

Chlorwasser fällt Morphiumlösungen nicht, Rhodankalium erzeugt einen krystallinischen, aus kurzen, feinsitzigen Nadeln bestehenden Niederschlag, Gallustinctur fällt langsam aus derselben käseartige Flocken, einfach und doppelt-kohlensaures Kali und Natron bewirken sogleich weisse und krystallinische Fällung, ist jedoch freie Säure vorhanden, so äussern nach Duflos doppelt-kohlensaure Alkalien keine Einwirkung. Phosphorsaures Natron bewirkt einen feinfilzigen krystallinischen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, wässerige Lösungen der Morphiumsalze werden von Chlorplatin körnig, schön orangegelb und in Salzsäure leicht löslich gefällt. Der Niederschlag ist von constanter Zusammensetzung, und gibt ein gutes Mittel an die Hand, das Atomgewicht des Morphiums zu bestimmen. Das aus dem salzsauren Morphium durch Platinchlorid gefällte Doppelsalz besteht aus $Mo + H\,Cl + Pt\,Cl_2 = 66{,}22\ Mo,\ H\,Cl + 33{,}78\ Pt\,Cl_2$. Jodkalium fällt Morphium nur aus concentrirten Lösungen und langsam in verschieden gruppirten, feinen Nadeln, Goldchlorid bewirkt in den Morphiumsalzen eine gelbliche, dann ins Schmutzigbraungrüne übergehende Trübung, und nach kurzer Zeit setzt sich regulinisches Gold als grünlicher Niederschlag ab; letztere Reaction ist noch bei 3000—4000facher Verdünnung bemerkbar, also sehr bezeichnend. Das Verhalten des Morphiums gegen Kali, Natron, Ammoniak und Kalk geht aus dem bereits oben Gesagten zur Genüge hervor. Duflos gibt an, dass 117 Theile Ammoniak von 0,97 specifisch Gewicht 1 Theil Morphium lösen. Die Eigenschaft des Morphiums, sich in überschüssigem Kali und Natron zu lösen, beobachtete zuerst Wittstock; in dem Verhältniss, als die eben genannten Alkalien Kohlensäure aus der Luft absorbiren, wird das Morphium aus diesen Lösungen jedoch wiederum niedergeschlagen. Auch in überschüssigem Strontian ist das Morphium löslich. Wenn das Morphium bei einer Temperatur von 200° C. mit einem Ueberschuss von Kalihydrat behandelt wird, so erhält man ein Destillat von stechend ammoniaka-

lischem Geruch und scharfem brennendem Geschmack. Wertheim nimmt in demselben eine Basis an, und gibt ihr die Formel $C_2 H_5 N$; es ist dieses die Formel des Methylamins. Die schwefelsaure Verbindung dieser Base ist in Weingeist nur sehr wenig löslich, dagegen das salzsaure Salz derselben leicht von Wasser und Weingeist aufgenommen wird. Aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, welches letztere nach Wertheim schöne goldglänzende Krystallschüppchen bildet. Seine Zusammensetzung ist: $C_2 H_5 N + H Cl + Pt Cl_2$.

Sublimat erzeugt nur in concentrirten Lösungen des schwefelsauren Morphiums und dann nur auf Zusatz von Chlornatrium einen weissen, milchigen, pulverigen Niederschlag, einfach Jodquecksilberkalium bewirkt einen gelblichen, pulverigen, bald gallertartig werdenden und in Säuren unlöslichen Niederschlag. Wenn nach Oppermann die Morphiumsalze mit Weinsteinsäure versetzt werden, so werden sie durch doppelt-kohlensaure Alkalien nicht gefällt, durch welches Verhalten sich Morphium wesentlich von dem Narcotin unterscheidet. Silbersolution schwärzt die Morphiumsalze nach einiger Zeit durch Reduction des Silbers, und die violette Lösung des mineralischen Chamäleons wird nach Duflos durch dieselben vorübergehend grün gefärbt. Durch Kochsalz werden die Morphiumsalze aus nicht zu verdünnten Lösungen weiss niedergeschlagen. Die neutralen Morphiumsalze bestehen aus einem Atom Säure und einem Atom Basis, und sind fast sämmtlich in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich. Durch Erhitzen werden sie zerstört.

Das kohlensaure Morphium soll erhalten werden, wenn man Morphium in Wasser, welches durch starke Compression mit Kohlensäure geschwängert ist, bringt, es erfolgt zuerst Auflösung und nachheriges Anschiessen des Salzes bei künstlicher Abkühlung in kurzen, prismatischen Krystallen, welche sogleich von der Flüssigkeit abgesondert werden müssen. Das kohlensaure Morphium soll nach Choulant in rectangulären Säulen mit vier Flächen zugeschärft krystallisiren, einen Glasglanz und bittern Geschmack besitzen, in 4 Theilen Wasser löslich sein und beim Erwärmen, unter Zurücklassung von reinem Morphium, kohlensaures Gas entbinden. Nach Choulant soll es aus 22 Morphium, 28 Kohlensäure und 50 Wasser bestehen, wäre demgemäss ein saures Salz.

Nach der Angabe einiger Chemiker wird aus gelösten Morphiumsalzen durch kohlensaures Natron kohlensaures Morphium gefällt, doch Sertürner gibt an, dass das reine Morphium ohne Kohlensäuregehalt sowohl von doppelt, als einfach kohlensauren Alkalien,

niedergeschlagen wird. Diese letzte Angabe ist wohl die richtige, und es möchte kein kohlensaures Morphium existiren.

Das neutrale phosphorsaure Morphium krystallisirt in Würfeln, das saure in strahlen- oder büschelförmigen Bündeln.

Das einfach schwefelsaure Morphium (Mo, H O + S O_3 + 5 aq.) hat nach Pelletier und Caventou folgende procentische Zusammensetzung: S O_3 11,084, M O H O 88,916, welches auf 100,000 Morphium 12,465 Schwefelsäure beträgt. Es krystallisirt in büschelförmigen zusammengehäuften, zarten, farblosen Nadeln von Seidenglanz, welche sich nach Choulant in 2 Th. Wasser lösen; beim Erhitzen bis zu 120° werden nach Liebig 4 Atome Wasser ausgetrieben, welchen verlorenen Wassergehalt es jedoch mit Begierde wieder aus der Luft anzieht. Das doppelt-schwefelsaure Morphium, welches man durch Uebersättigung des neutralen Salzes mit Schwefelsäure erhält, bildet ein sehr sauer schmeckendes Salz, dessen Ueberschuss von Säure durch Aether entzogen werden kann. Wenn man nach Arppe eine Lösung von krystallisirtem schwefelsaurem Morphium, welche mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, verdampft und den Rückstand bis auf 150 — 160° erhitzt, so erhält man eine braune Masse. Wenn dieselbe mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, und die siedend heisse Lösung filtrirt wird, so wird nach dem Erkalten ein weisser, pulverförmiger, keine krystallinische Structur zeigender, in Wasser spärlich, und in Alkohol und Aether unlöslicher Körper ausgeschieden. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung entsteht smaragdgrüne Färbung. Dieser Körper ist in Schwefelsäure und Salzsäure leicht ohne Zersetzung löslich, und zeigt keine basischen Eigenschaften, concentrirte Säure und reine Alkalien zersetzen ihn unter Abscheidung eines braunen Körpers. Die sauren Lösungen werden durch Kali und Ammonik reichlich, im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich, gefällt, die Niederschläge färben sich an der Luft grün. Nach der Analyse von Arppe entspricht dieser Körper einem wässerigen Ammoniaksalze, er soll aus 4 At. Morphium und 5 At. Schwefelsäure bestehen. Seine empirische Formel wäre also nach Arppe: $C_{140} H_{80} N_4 O_{24} + 5 S O_3$. Barytsalze entgehen der Schwefelsäure nur partiell, und die Regeneration des Morphiums aus demselben wollte Arppe nicht glücken. Für die Arppe'sche Anschauungsweise spricht zwar die Thatsache, dass wasserfreie Schwefelsäure, über verwittertes Morphium geleitet, diesen Körper bildet, jedoch möchte die Veränderung, welche das Morphium hiebei erleidet, tiefer eingreifend sein, da, wie schon oben bemerkt, dasselbe aus dieser merkwürdigen Verbindung nicht wieder hergestellt werden kann. Ferner ist der Umstand, dass we-

nigstens ein Theil der Schwefelsäure durch Barytsalze entfernt werden kann, während in den entsprechenden, von Kohl entdeckten Ammoniaksalzen, in welchen alles Wasser durch Erhitzen mit Schwefelsäure ausgetrieben, und in welchen das Ammoniak mit Schwefelsäure verbunden ist, die Schwefelsäure durch Barytsalze nicht gefällt wird, mit dieser Arppe'schen Ansicht füglich nicht zu vereinbaren, und möchte aus einer durch die zur Lösung angewandten Säure möglicher Weise bewirkten Zersetzung erklärt werden können. Laurent und Gerhardt bezeichnen den in Rede stehenden Körper mit dem Namen Sulfomorphid, und sie glauben schliessen zu dürfen, dass derselbe eine den Amiden oder Aniliden ähnliche Zusammensetzung besitze. Sie stellen für denselben die Formel $C_{34}\,H_{18}\,N\,S\,O_8$ auf, und es lässt sich diese Formel aus der des schwefelsauren Morphiums durch Austreten von 2 Aeq. Wasser ableiten.

$$SO_4\,H,\ C_{34}\,H_{19}\,NO_6 - 2\,HO = C_{34}\,H_{18}\,N\,S\,O_8.$$

Chlorwasserstoffsaures Morphium (Mo + H Cl, 6 aq). Concentrirte Salzsäure äussert in der Kälte kaum einige Wirkung auf das Morphium, setzt man eine geringe Quantität Wasser hinzu, so bildet sich ein weisses, dickes, käseartiges Coagulum, erst bei Zusatz einer grösseren Wassermenge erfolgt Lösung. Beim Verdampfen krystallisirt das Salz in zarten, weichen, weissen, seidenartig glänzenden, büschelförmig zusammengesetzten Prismen oder fadenförmigen Krystallen. Es hat einen bitteren Geschmack, ist luftbeständig, und löst sich nach Wittstein in 22 Th. kalten und in weniger als gleichen Theilen kochenden Wassers. Dessgleichen ist es in Weingeist sehr löslich, die Lösungen verhalten sich neutral.

Jodwasserstoffsaures Morphium (Mo + HJ) ist ein ziemlich schwer lösliches Salz, welches beim Versetzen einer Lösung von jodwasserstoffsaurem Kali mit einem Morphiumsalze nach einiger Zeit niedergeschlagen wird, und feine Nadeln bildet. Nach Caillot geben sowohl chlorwasserstoffsaures, als auch jodwasserstoffsaures Morphium mit Sublimat und einfach Jodquecksilber käseartige Niederschläge. Wenn jodwasserstoffsaures Morphium, welches auf directem Wege dargestellt ist, gelöst, und in diese Lösung Chlor, jedoch nicht im Ueberschuss, geleitet wird, so entsteht sofort ein rothgelber, sehr trockener und voluminöser Niederschlag, welcher sich nach einigen Augenblicken schwärzt, an Umfang verliert, und Farbe und Geruch geben zu gleicher Zeit zu erkennen, dass sich viel Jod abscheidet. Die filtrirten Flüssigkeiten sind farblos, werden aber beim Verdampfen unter Entwickelung von Salzsäure gelb, Ammoniak erzeugt eine leichte, nur Spuren von Morphium enthaltende Fällung. (Pelletier). Hinterberger beschreibt ein Morphium-Quecksilberchlorid, erhal-

ten beim Vermischen wässeriger Lösungen von salzsaurem Morphium und Quecksilberchlorid, und legt demselbeen folgende Formel bei: $C_{34}\,H_{19}\,NO_6 + H\,Cl + Hg\,Cl$. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

Salpetersaures Morphium. Wirkt concentrirte Salpetersäure auf Morphium ein, so zeigen sich anfänglich die schon erwähnten charakteristischen Färbungen, bei längerer Einwirkung der Säure wird alles Morphium in Kleesäure verwandelt. Wenn man dagegen Morphium in sehr verdünnter Salpetersäure bis zur Neutralisation löst, so schiesst beim Verdampfen ein in sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz an, welches sich nach Choulant in anderthalb Theilen Wassers löst, und sehr bitter schmeckt.

Chlorsaures Morphium bildet lange, sehr dünne, regelmässige Säulen, und ist weniger leicht, als andere Morphiumsalze löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich rasch unter Verkohlung, durch Salpetersäure wird es gelb, nicht roth gefärbt.

Flussaures Morphium bildet farblose, zolllange, vierseitige Prismen. Es ist ein in Wasser nicht sehr leicht, in Alkohol und Aether ganz unlösliches Salz.

Das essigsaure Morphium ($Mo + \bar{A} + 6\,HO$) stellt man am schicklichsten dar, wenn man ohne Anwendung künstlicher Wärme die saure Lösung des Morphiums in Essigsäure der freiwilligen Verdunstung an der Atmosphäre überlässt, indem im entgegengesetzten Falle das Salz beim Abdampfen über Feuer leicht einen Theil seiner Säure verliert, und ausserdem beim raschen Verdampfen eine farblos durchsichtige, firnissähnliche Masse bildet. Nach einer anderen Methode vertheilt man Morphium in dem fünf- bis sechsfachen Gewichte siedenden Alkohols, und fügt concentrirte Essigsäure hinzu, bis vollständige Lösung und schwach saure Reaction der Flüssigkeit eintritt. Nach dem Erkalten übergiesst man die Flüssigkeit mit dem sechsfachen Volumen Aether, und lässt ruhig stehen, das essigsaure Salz schiesst in kurzer Zeit an. Das essigsaure Morphium, welches nach den erwähnten Methoden dargestellt ist, krystallisirt in kleinen, zarten, büschelförmig vereinigten Nadeln, riecht schwach nach Essigsäure, schmeckt sehr bitter, ist völlig neutral, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, und leichter in Wasser, als in Weingeist, löslich. Nach Wittstein löst es sich in dreizehn Theilen kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers und in vier und vierzig Theilen kalten und in gleichen Theilen siedenden Alkohols von 80%. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Mit der Zeit verliert es, besonders bei sorgloser Aufbewahrung und gelinder Wärme, einen Theil Säure, und ist dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich,

hierauf mögen zum Theil die schwankenden Angaben über die mehr und minder grosse Wirksamkeit dieses Präparates beruhen, durch Zusetzen einiger Tropfen concentrirten Essigs erfolgt jedoch leicht die vollkommene Lösung auch eines solchen essigsauren Morphiums, welches schon einen Theil seiner Säure verloren haben sollte. Bei stärkerem Erhitzen schmiltzt es, wird zersetzt, und ist, ohne einen Rückstand zu lassen, verbrennlich. Die wässerige Lösung des essigsauren Morphiums fällt weder Bleizucker, noch Bleiessig, noch essigsaures Silberoxyd. Die Prüfung des essigsauren Morphiums und der übrigen Morphiumsalze auf Reinheit geht aus dem, was über die Reactionen dieser Salze im Allgemeinen gesagt ist, zur Genüge hervor. Häufig wird statt des essigsauren Morphiums ein theilweise mit Narcotin verunreinigtes oder ganz aus letzterem bestehendes Salz dispensirt. Gänzlich abgesehen von allen übrigen Reactionen ist das Narcotin geschmacklos, und in Wasser, sowie in Alkalien, unlöslich. Unreines, essigsaures Morphium war früher als *Liquor Opii acetici* officinell.

Das im Opium enthaltene meconsaure Morphium bildet ein nicht krystallisirbares, in Wasser, wie in Alkohol, leicht lösliches Salz. Es färbt die Eisenoxyde roth, eine Reaction, welche der darin enthaltenen Meconsäure zuzuschreiben ist. Menici will saures meconsaures Morphium in schönen, lichtstrohgelben Krystallen und zwar aus 12 Drachmen Opium 20 Gran desselben erhalten haben.

Das gerbsaure Morphium wird aus den Morphiumsalzen als eine weisse, käseartige Masse durch einen frisch bereiteten Gallusaufguss oder durch reine Gerbesäure niedergeschlagen. Der Niederschlag wird nach Dublanc von Weingeist wieder gelöst, scheidet sich aber, wenn man wiederum Wasser zusetzt und abdampft, von Neuem ab. Ueberschüssiges Fällungsmittel löst gleichfalls nach Dublanc's Angabe den entstandenen Niederschlag wiederum auf. Ist der Gallusaufguss, welchen man zur Fällung des gerbesauren Morphiums anwendet, nicht frisch bereitet, so erfolgt in den Morphiumsalzen kein Niederschlag. Hierauf beruht die Angabe Wittstocks und einiger anderer Chemiker, dass die Morphiumsalze von Gallusaufguss nicht gefällt werden.

Weinsaures Morphium bildet ein in abgestumpften Prismen verästeltes, sehr bitteres Salz, welches nach Choulant in 3 Theilen Wasser und nach Vogel auch in Alkohol leicht löslich ist.

Citronensaures Morphium ist im unreinen Zustande unter dem Namen die schwarzen Tropfen (*black drops*) schon lange in England in der Arzneikunde gebräuchlich. Dr. Porter lässt es unter der

Bezeichnung „*Liquor Citratis Morphii*“ auf folgende Weise bereiten: 2 Th. Opium, 4 Th. krystallisirter Citronensäure werden mit 24 Th. Wasser in einem steinernen Mörser angerieben, 24 Stunden macerirt und hierauf filtrirt.

Harnsaures Morphium erhält man nach Elderhorst durch Kochen von Harnsäure mit Morphium und Wasser, es bildet kurze, ein wenig bräunliche, concentrisch gruppirte Prismen, welche jedoch nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können.

Cyanursaures Morphium zersetzt sich nach Elderhorst gleichfalls beim Umkrystallisiren, und bildet bei erster Krystallisation farblose, schmale, 1/2 Zoll lange, concentrisch gruppirte Prismen.

Hippursaures Morphium scheint nach Elderhorst nicht krystallisirbar zu sein, seine syrupförmige Lösung erstarrt beim Verdunsten zu einer festen, amorphen, durchsichtigen Masse, zwischen welcher jedoch, selbst bei überschüssigem Morphium, stets Krystalle von freier Cyanursäure lagen (?).

Schwefelblausaures Morphium bildet nach Dollfuss kleine, wasserhelle, glänzende, schon bei 100° schmelzbare Nadeln.

Ameisensaures Morphium krystallisirt in kleinen, sehr bitter schmeckenden, nach Göbel in Wasser leicht löslichen Säulen. Es hat die ausgezeichnete Eigenschaft, beim Erhitzen zuerst einen harnartigen, dann tabaksdampfartigen Geruch zu verbreiten.

Das gallertsaure Morphium soll durch Digestion von noch heisser Gallertsäure mit Morphium und Wasser erhalten werden, es erzeugt sich hierbei der Angabe nach ein dicker Schleim, und es erfolgt Auflösung. Säuren sollen diese Auflösung noch mehr verdicken, Alkohol das Salz als ein gallertartiges Magma niederschlagen. Die Existenz dieses Salzes ist sehr in Zweifel zu ziehen, da die Gallertsäure eine viel zu schwache Säure ist, um Verbindungen mit organischen Basen eingehen zu können.

Das asparaginsaure Morphium bildet beim Eintrocknen eine gummige, im Mittelpunkt strahlige Masse.

Das schwefelsaure und salzsaure, sowie vorzugsweise das essigsaure Salz des Morphiums, finden in der Arzneikunde Anwendung. In grösseren Gaben wirken die Morphiumsalze giftig und tödtlich, obschon manche Aerzte essigsaures Morphium in Gaben von halben und ganzen Drachmen innerlich wie äusserlich ohne tödtliche Wirkung gegeben haben wollen. Daguise, Dupuis und Levret stellten Versuche über die Wirksamkeit des essigsauren Morphiums an Thieren, Chevalier an sich selbst an, doch geht über die richtige Gabe dieses Arzneimittels wenig Bestimmtes hervor. Orfila rettete einen Patienten, welcher 22 Gran, Castara einen

Patienten, welcher 40 Gran essigsaures Morphium genommen hatte. Aderlass, Brechmittel, Klystire mit Brechweinstein, Einreibungen mit Aetzammoniak, Sinapismen, kalte Ueberschläge auf den Kopf, Kaffeeaufgüsse in concentrirter Form, Limonaden und Campheremulsionen werden als Gegengift bei Morphiumvergiftungen empfohlen. Reines Morphium in isolirter Gestalt ist ohne alle Wirkung, wird es aber mit Säure verbunden, oder auch nur in Oel aufgelöst, so äussert es giftige Wirkungen.

Da die Morphiumsalze, namentlich das essigsaure Salz, wegen ihrer häufigen Anwendung in der Arzneikunde, leicht ein Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden können, so findet schliesslich noch Mercks Verfahren, welches zur Ermittelung desselhen, wenn es mit organischen Stoffen auftritt, am zweckmässigsten ist, hier seine Stelle. Die zu untersuchenden organischen Stoffe werden mit verdünnter Essigsäure angesäuert, und bei sehr gelindem Feuer mit grösster Vorsicht bis zur Trockne verdampft, dann kocht man sie etwa zehn Minuten mit Weingeist aus, und verdampft die geistige Lösung bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Hierauf fällt man auf das Vorsichtigste mit ätzendem Ammoniak, bis kein Niederschlag mehr entseht, trocknet dann gänzlich ein, und löst in verdünnter Essigsäure. Aus der mit thierischer Kohle gereinigten, von der Kohle abfiltrirten und durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit fällt man das Morphium durch Ammoniak, löst dieses nochmals in Alkohol auf, und entfernt letzteren durch Verdampfen auf einem Uhrgläschen. So erhält man krystallinisches Morphium, welches dann weiter mit Reagentien, namentlich mit Salpetersäure, jodsaurem Natron, Eisenchlorid und Goldchlorid zu untersuchen ist. Lassaigne's, schon im Jahre 1824 vorgeschlagenes Verfahren zur Entdeckung des essigsauren Morphiums fällt im Wesentlichen mit der Merck'schen Methode zusammen, nur entfernt Lassaigne die aufgelösten organischen Substanzen, indem er die Flüssigkeit, welche er durch Ausziehen des alkoholischen Extracts mit Wasser erhält, mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, und den Ueberschuss der letzteren mit Schwefelwasserstoff-Wasser entfernt. Auch in dem mit essigsaurem Morphium versetzten Blute von Thieren wies Lassaigne mit Leichtigkeit Morphium nach. Es ist ohne Zweifel von grossem Nutzen, alle diese Reactionen des Morphiums in vorkommenden Fällen, z. B. bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung in Anwendung zu bringen. Sie können indessen dem Experimentator nie diejenige Sicherheit und Bestimmtheit über die Gegenwart des Morphiums geben, welche in solchen Fällen absolut erforderlich ist. Es gibt auch nicht giftige organische Stoffe,

welche mit obigen Reagentien ähnliche Erscheinungen hervorbringen, wesshalb ihre Anwendung allein nicht hinreichend ist. Die organische Elementaranalyse, im Verein mit obigen Reactionen, ist bis jetzt das einzige Mittel, die Gegenwart des Morphiums, sowie der Alkaloide überhaupt, in solchen Fällen unzweifelhaft zu constatiren.

Codeïn.

Name von κώδεια oder nach Andern κωδη Mohnkopf, und letzteres von κωδων (Schelle) wegen Aehnlichkeit der Gestalt.

Formel nach Gerhardt, deren Richtigkeit von Anderson bestätigt wurde: $C_{36} H_{21} N O_6$.

			In 100 Theilen	
36 At.	Kohlenstoff	2700	216	72,24
21 „	Wasserstoff	262,5	21	7,04
1 „	Stickstoff	175	14	4,68
6 „	Sauerstoff	600	48	16,06
1 „	Codeïn =	3737,5	299	100,00

Frühere Formeln:

von Regnault: $C_{35} H_{20} N O_5$.

von Dollfuss und Will: $C_{34} H_{19} N O_5$.

Entdecker: Robiquet gemeinschaftlich mit Berthemot 1832, und zwar gelegentlich bei einer Wiederholung der Robertson-schen Methode, Morphium zu bereiten, nämlich das salzsaure Morphium direct aus einer Opiumlösung darzustellen.

Vorkommen: An Meconsäure gebunden neben dem Morphium und andern, später zu beschreibenden organischen Salzbasen im Opium, und zwar macht es durchschnittlich etwa bloss von $^1/_{16}$ bis $^1/_{10}$ des Morphiums aus. In dem französischen Opium aus den Departements des Landes will Pelletier gleichfalls Codeïn nachgewiesen haben.

Darstellungs-Methoden: Morphium- und codeïnhaltige wässerige Opiumauszüge werden nach Robiquet bis zur Syrups-Consistenz verdampft, und durch eine Lösung von Chlorcalcium hierauf meconsaurer Kalk gefällt. In der vor dem Filtriren mit etwas Wasser verdünnten, sodann filtrirten Flüssigkeit ist salzsaures Codeïn und salzsaures Morphium enthalten, durch Ammoniak ist demnächst das Morphium auszufällen, und hierauf die abfiltrirte, codeïnhaltige Flüssigkeit bis zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand, welcher neben salzsaurem Codeïn salzsaures Ammoniak enthält, ist mit Kalilauge zu behandeln, wobei sich Ammoniak entwickelt, und unreines Codeïn als eine durchscheinende, zähe, klebrige Substanz ausgeschieden wird. Letztere wird nach und undurchsichtig, nimmt Wasser auf, und geht

in den festen Zustand über. Nachdem sie gepulvert ist, ist sie mit kaltem Wasser abzuspülen, zu trocknen und mit Aether zu kochen, welcher reines Codeïn löst. Aus der ätherischen, mit etwas Wasser versetzten Flüssigkeit sondern sich bei der freiwilligen Verdampfung nadelförmige, 2 At. Wasser enthaltende Krystalle aus.

Kalt bereitete, wässerige Opiumauszüge werden zur Ausfällung des Morphiums mit Ammoniak, der Meconsäure mit Chlorcalcium, und der färbenden Bestandtheile mit Bleiessig versetzt. Die von letzterem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird filtrirt, das überschüssige Blei mit Schwefelsäure niedergeschlagen, wiederum filtrirt, das Filtrat mit überschüssiger Aetzkalilauge versetzt, und so lange der Einwirkung der Luft überlassen, bis das Aetzkali zu kohlensaurem Kali geworden ist. Hierauf wird Alles mit Aether geschüttelt, wodurch das Codeïn gelöst wird (Winckler).

Merck schlägt ein Gemenge von salzsaurem Morphium und salzsaurem Codeïn durch Aetznatronlauge nieder, behandelt den Niederschlag mit kaltem Alkohol, sättigt die geistige Lösung genau mit Schwefelsäure, entfernt den Alkohol durch Destillation, und fügt zu dem Rückstande so lange kaltes Wasser, als noch Trübung eintritt. Alsdann wird die filtrirte Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet, und der Rückstand nach dem Erkalten in einer geräumigen, verschlossenen Flasche mit überschüssiger, mässig starker Aetzkalilauge und mit dem einfachen Volumen Aether stark geschüttelt, welcher letztere das Codeïn löst. Nach Verlauf von wenigen Stunden scheidet sich das Codeïn zum grossen Theil in Krystallen aus der ätherischen Lösung, und der Rest desselben wird durch freiwilliges Verdampfen der noch übrigen Flüssigkeit erhalten. Das Codeïn muss durch Alkohol von einem beigemengten Oele, welches die Krystallisationsfähigkeit bedeutend beeinträchtigt, befreit werden.

Das Codeïn schiesst beim langsamen Erkalten und freiwilligen Verdampfen einer heiss gesättigten, wässerigen Lösung theilweise in sehr regelmässigen, rhombischen Oktaëdern, theilweise in durchsichtigen, vollständig ausgebildeten, vierseitigen Säulen oder Pyramiden mit vierseitiger Zuspitzung an, seine Krystalle enthalten 2 Atome Wasser = 6,5%, welche beim Erhitzen bis zu 100° entweichen. Das Codeïn ist in reinem Zustande von einer sehr weissen Farbe, besitzt keinen Geruch und keinen besonders ausgezeichneten, wenn schon etwas bittern, Geschmack, schmilzt bei 150° ohne Gewichtsverlust, erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, und ist übrigens nicht flüchtig, obschon es nach einigen Angaben durch Hitze in öligen Streifen nach dem kälteren Theile des Apparats getrieben werden soll. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es

mit Flamme, ohne Asche zu hinterlassen. 12,6 Theile Codeïn sind bei 15°, 37,8 Theile bei 43° und 58,8 Theile Codeïn bei 100° in 100 Theilen Wasser löslich; wenn man dem kochenden Wasser mehr Codeïn zusetzt, als es zu lösen im Stande ist, so schmilzt der Ueberschuss zu einer öligen Flüssigkeit, wobei nach Couërbe das chemisch gebundene Wasser abgeschieden wird. Für sich röthet das Codeïn weder Salpetersäure, noch zersetzt es Jodsäure, noch bläut es Eisenchlorid, es ist in Weingeist und in Aether leicht löslich (Robiquet). Wenn man Codeïn mit sehr verdünnter Salpetersäure erhitzt, so erhält man als Substitutions-Product die Base Nitrocodeïn; nimmt man dagegen eine ziemlich starke Säure, so erfolgt heftige Reaction, und man erhält eine neue, in Alkohol leicht lösliche Säure. Es bildet die letztere eine poröse, gelbe Masse, mit Wasser vermischt und mit Kalilösung behandelt, löst sie sich mit dunkelrother Farbe, und gibt beim Kochen eine stark riechende, flüchtige Basis, welche nach Anderson das Wurtz'sche Methylamin ist. Wenn man Codeïn in einem Ueberschuss mässig conc. Schwefelsäure löst, und die Lösung auf dem Sandbade digerirt, so wird dieselbe nach und nach dunkel gefärbt, und gibt nun mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, was die Codeïnsalze nicht thun. Dieser Niederschlag ist modificirtes oder richtiger amorphes Codeïn, ähnlich dem amorphen Chinin, dem sogenannten Chinoidin, doch weder eine so beständige, noch so bestimmt ausgesprochene Verbindung, als letzteres. Im gereinigten Zustande bildet das amorphe Codeïn ein graues, in Wasser lösliches, in Alkohol leicht lösliches, aus letzterer Lösung durch Aether fällbares, bei 100° schmelzbares Pulver. In Säuren löst das amorphe Codeïn sich leicht, und bildet mit denselben amorphe Salze. Das Codeïn zeigt Rotationsvermögen und lenkt die Polarisationsebene nach links.

Das Codeïn zeigt in seiner wässerigen Lösung stark alkalische Reaction, namentlich auf geröthetes Lackmuspapier, fällt Metalloxyde, namentlich Blei, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel aus ihren Lösungen, und wird aus einer Chlorwasserstofflösung nicht durch ätzendes Ammoniak gefällt, von alkalischen Flüssigkeiten wird es nicht gelöst, (Unterschied von Morphium), und bildet mit den Säuren grösstentheils krystallinische, vollkommen neutrale, bitter schmeckende Salze. Nach den neuesten Versuchen von Anderson wird jedoch das Codeïn aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt, jedoch geschieht dieses nicht sogleich, sondern erst nach und nach werden kleine durchsichtige Krystalle abgesondert. Auch die Angabe, dass das Codeïn in Kali unlöslich sei, wird von Anderson bestritten; nach den Untersuchungen des eben genannten Chemikers bleibt selbst bei

einem grössen Ueberschuss von Kali stets eine gewisse Quantität der Basis in Lösung. Das Verhalten der Hauptreagentien gegen salzsaures Codeïn ist nach Planta Folgendes: Kohlensaure Alkalien, dessgleichen phosphorsaures Natron und Sublimat, sind ohne Einwirkung auf dasselbe, Chlorgold erzeugt einen röthlichbraunen, in Chlorwasserstoff ziemlich leicht löslichen, Platinlösung nur in sehr concentrirten Lösungen einen gelblichen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag. Rhodankalium fällt gleichfalls nur aus sehr concentrirten Lösungen und nach längerem Stehen dünne, lange, büschelförmige Nadeln und Jodkalium erzeugt, auch wenn die Lösungen sehr gesättigt sind, anfänglich keinen, sondern erst nach einiger Zeit einen aus fadenförmigen, theils concentrisch gruppirten, theils büschelförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag. Jodtinctur fällt kermesfarben, Pikrinsäure schwefelgelb, Gerbestofflösung bewirkt anfänglich eine Trübung, welche zwar auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure verschwindet, aber auf Zusatz von mehr Salzsäure wieder hervorgebracht wird. Salpetersäure bewirkt eine gelbe, bald pomeranzenroth werdende Färbung, welche durch Kochen und auf Zusatz von Zinnchlorür gelb wird. Eisenoxydsalze erzeugen, ähnlich wie bei den Morphiumsalzen, blaue Färbung. Gallustinctur fällt die Codeïnsalze stark (Unterschied von Morphiumsalzen). Nach meinen eigenen Versuchen werden Codeïnsalze, wenn sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt sind, durch doppelt kohlensaures Natron nicht gefällt.

Salzsaures Codeïn (Co, H Cl + 4 H O) wird leicht durch directe Verbindung erhalten, und ist ein äusserst leicht, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches unter dem Mikroscop vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung zeigt und mit Chlorplatin ein Doppelsalz bildet. Die Formel des letzteren ist nach Anderson: $C_{36} H_{21} N O_6, H Cl + Pt Cl_2 + 4 H O$. Der Rechnung gemäss besteht es nach Liebig aus 34,30 $Pt Cl_2$ + 65,70 Co H Cl = Co, H Cl + $Pt Cl_2$. Man erhält es auf dieselbe Weise wie das Morphiumdoppelsalz, es ist jedoch bei weitem leichter löslich, als dasselbe, und in schönen, dunkelgelben, harten, sternförmig-zusammengehäuften Nadeln krystallisirbar.

Salpetersaures Codeïn ist gleichfalls ein leicht in kleinen, prismatischen Krystallen anschiessendes Salz, und wird bei höherer Temperatur schnell zersetzt.

Jodwasserstoffsaures Codeïn wird gleichfalls durch directe Verbindung dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, und bildet lange, glänzende Nadeln. Es enthält 2 At. Wasser.

Schwefelsaures Codeïn krystallisirt in sternförmig gruppirten

Nadeln oder platten vierseitigen Prismen, löst sich in 30 Th. kaltem, leicht in warmem Wasser, und enthält 5 Atome Wasser.

Phosphorsaures Codeïn. Es scheinen verschiedene Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Codeïn zu existiren, beim Sättigen der dreibasischen Phosphorsäure mit Codeïn erhielt Anderson ein Salz in schönen Schuppen oder in kurzen, dicken Prismen.

Kleesaures Codeïn bildet kurze Prismen, zuweilen Schuppen, und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 30 Th. Wasser.

Schwefelblausaures Codeïn krystallisirt in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche nach Dollfuss ein Aeq. Wasser enthalten und bei 100° schmelzen.

Weinsteinsaures Codeïn bildet sich nach meinen eigenen Versuchen mit Leichtigkeit beim Neutralisiren alkoholischer Lösungen der Säure und Basis. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen an der Luft auf einem Uhrgläschen krystallisirt das Salz leicht in perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln, deren Kanten durch rauhe oder nur schwach glasglänzende Okatëderflächen abgestumpft sind, bisweilen bildet es auch drusige Knöpfchen, deren Oberfläche aus Tafelecken gebildet wird, im Bruche sind die Krystalle uneben und glasglänzend. Das weinsteinsaure Codeïn ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, und seine Lösungen verhalten sich gegen Probepapier indifferent.

Citronsaures Codeïn ist von mir auf ähnliche Weise, wie das weinsteinsaure Salz dargestellt worden. Beim freiwilligen Verdunsten weingeistiger Lösungen schiesst das Salz sehr rasch an, und bildet eine vollkommen weisse, ziemlich harte, zu einem netzförmigen Conglomerat vereinigte Decke. Zur Ermittelung der Krystallisationsfähigkeit wurde das Salz wiederholt in Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, und man erhielt es in mikroscopischen, stark demantglänzenden Schüppchen von rhombischer Gestalt. Wahrscheinlich sind diese Schüppchen kleine, rhombische Tafeln oder Elemente einer, nach der geraden Endfläche spaltbaren, rhombischen Säule. Das citronensaure Codeïn ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in Aether löslich, und die Lösungen röthen das Lackmuspapier.

Das Codeïn soll dem Morphium ähnliche, einschläfernde Wirkung besitzen, übrigens nach dem Schlafen keine Kopfschmerzen bewirken, doch ist wenig Genaues hierüber bekannt, einige unbedeutende Versuche von Kunckel ausgenommen. In grösseren Gaben wirkt es tödtlich.

Nitrocodeïn.

Formel nach Anderson: $C_{36} H_{20} N_2 O_{10}$.

					In 100 Theilen
36 At.	Kohlenstoff		2700	216	62,79
20 „	Wasserstoff		250	20	5,81
2 „	Stickstoff		350	28	8,11
10 „	Sauerstoff		1000	80	23,29
1 „	Nitrocodeïn	=	4300	344	100,00

Die Darstellung dieser bereits kürzlich erwähnten Nitrobase gelingt am besten bei Anwendung einer Säure von 1,060 spec. Gewicht, und man hat sich bei der Darstellung dieses Körpers vor der fortgesetzten Einwirkung selbst einer sehr verdünnten Säure sorgfältig zu hüten, indem sonst schnelle Zerstörung erfolgt. Die Basis ist durch Ammoniak oder Kali aus der salpetersauren Lösung zu fällen.

Das Nitrocodeïn krystallisirt aus Alkohol in dünnen, seidenglänzenden, hellrehfarbenen Nadeln, welche sich beim Trocknen zu einer seidenglänzenden Masse verfilzen. Es wird in geringer Menge in heissem Wasser gelöst, und fällt aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen Krystallen nieder, Alkohol löst es reichlich, Aether nur spärlich, es ist schmelzbar und wird bei stärkerem Erhitzen zerstört. Mit Säuren bildet es lösliche, sich neutral verhaltende Salze.

Salzsaures Nitrocodeïn ist eine harzartige, nicht krystallinische Masse.

Schwefelsaures Nitrocodeïn bildet concentrisch-gruppirte, in heissem Wasser sehr lösliche Nadeln.

Kleesaures Nitrocodeïn krystallisirt in leicht löslichen, schönen, gelben, kurzen Prismen.

Das Nitrocodeïn-Platinchlorid ist ein gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Formel dieses Doppelsalzes nach Anderson: $C_{36} H_{20} (N O_4) N O_6, H Cl, Pt Cl_2 + 4 H O$.

Azocodeïn.

Wenn Nitrocodeïn im Wasserbade mit Schwefelammonium behandelt wird, so erfolgt Abscheidung von Schwefel, und die Lösung nimmt nach und nach dunkle Färbung an, Ammoniak fällt aus derselben nach dem Filtriren einen braunen, amorphen Niederschlag, welcher in Alkohol sehr leicht löslich ist. Anderson schlägt für diese neue Basis den Namen Azocodeïn, und die Formel $C_{36} H_{22} N_2 O_6$ vor. Weitere Untersuchungen fehlen.

Bromcodeïn.

Formel nach Anderson: $C_{36} H_{20} Br N O_6$.

				In 100 Theilen
36 At.	Kohlenstoff	2700	216	57,14
20 „	Wasserstoff	250	20	5,29
1 „	Brom	980	80	21,16
1 „	Stickstoff	175	14	3,70
6 „	Sauerstoff	600	48	12,71
1 „	Bromcodeïn	4705	378	100,00

Wenn man auf fein gepulvertes Codeïn nach und nach kleine Mengen von Bromwasser einwirken lässt, so wird das Codeïn rasch gelöst, es tritt eine characteristisch-rothe Färbung ein, und es entsteht das Salz einer neuen organischen Basis, bromwasserstoffsaures Bromcodeïn, aus welchem durch Ammoniak augenblicklich das Bromcodeïn in Gestalt eines silberweissen Pulvers gefällt wird.

Das Bromcodeïn ist in kaltem Wasser kaum löslich, etwas löslicher in heissem, und sondert sich aus letzterem beim Erkalten in kleinen, zweiflächig zugeschärften Prismen ab, Aether löst es leicht, Alkohol kaum, es ist schmelzbar, und wird bei stärkerem Erhitzen zerstört.

Salzsaures Bromcodeïn bildet sternförmig gruppirte, dem salzsauren Codeïn sehr ähnliche Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Bromcodeïn erscheint in kleinen, prismatischen, in kaltem Wasser wenig, sehr leicht in heissem Wasser löslichen Krystallen.

Bromcodeïn-Platinchlorid ist ein hellgelber, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Formel desselben: $C_{36} H_{20} Br N O_6$, $H Cl + Pt Cl_2$.

Tribromcodeïn.

Formel nach Anderson: $C_{36} H_{18} Br_3 N O_6$.

				In 100 Theilen
36 At.	Kohlenstoff	2700	216	40,27
18 „	Wasserstoff	225	18	3,35
3 „	Brom	2940	240	44,77
1 „	Stickstoff	175	14	2,61
6 „	Sauerstoff	600	48	9,00
1 „	Tribromcodeïn	6640	536	100,00

Bei weiterer Einwirkung einer Bromlösung auf Bromcodeïn entsteht ein gelber, anfänglich wieder löslicher, nach einiger Zeit aber bleibend werdender Niederschlag; es enthält derselbe wiederum das

Salz eines neuen Alkaloids, er ist bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn. Nach dem Sammeln auf einem Filter, Waschen mit Wasser, Lösen in Salzsäure schlägt aus dieser Lösung Ammoniak das Tribromcodeïn als flockiges Pulver nieder. Es besitzt nach dem Trocknen mehr oder minder graue Farbe, ist vollkommen amorph, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und wird bei seinem Schmelzpunkt vollständig zersetzt.

Salzsaures Tribromcodeïn bildet ein amorphes Pulver.

Bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn ist ein glänzend gelbes, vollkommen amorphes, in kaltem Wasser nur wenig lösliches Pulver. Es enthält auf 2 Aeq. Basis 3 Aeq. Säure, eine sehr bemerkenswerthe, früher nicht beobachtete Zusammensetzung (Anderson).

Tribromcodeïn-Platinchlorid bildet ein braungelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver.

Chlorcodeïn.

Formel nach Anderson: $C_{36} H_{20} Cl N O_6$.

				In 100 Theilen
36 At.	Kohlenstoff	2700	216	64,76
20 „	Wasserstoff	250	20	5,99
1 „	Chlor	442,5	35,5	10,64
1 „	Stickstoff	175	14	4,19
6 „	Sauerstoff	600	48	14,42
1 „	Chlorcodeïn =	4167,5	333,5	100,00

Wenn man einen Strom Chlorgas durch eine wässerige Codeïnlösung leitet, so nimmt die Flüssigkeit alsbald braune, bald sehr dunkel, fast schwarz werdende Färbung an, und Ammoniak fällt aus derselben eine amorphe, harzähnliche Basis. Da es jedoch keine Methode gibt, um zu bestimmen, wann die Einwirkung vollendet ist, so hat Anderson diese Producte nicht untersucht. Wenn man Codeïn in überschüssiger, verdünnter Salzsäure löst, und zu der bis 65° oder 70° erwärmten Lösung unter Umrühren fein gepulvertes, chlorsaures Kali setzt, von Zeit zu Zeit eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak vermischt, und die Einwirkung so lange fortsetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und dann die ganze Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so erhält man Chlorcodeïn. Es sind jedoch bei der Darstellung dieser Basis dieselben Vorsichtsmaassregeln vonnöthen, wie bei der Bereitung des Nitrocodeïns.

Das Chlorcodeïn ist in seinen allgemeinen Eigenschaften dem Bromcodeïn so ähnlich, dass beide Basen leicht mit einander ver-

wechselt werden können, es ist ein krystallinisches, silberglänzendes, gewöhnlich hellgelbes Pulver, welches sich in heissem Wasser nur wenig löst, und sich beim Erkalten aus dieser Lösung in kleinen Prismen absetzt, starker Alkohol löst es leicht, besonders beim Erhitzen, Aether nur wenig.

Die Salze des Chlorcodeïns sind denen des Bromcodeïns durchaus ähnlich.

Salzsaures Chlorcodeïn bildet concentrisch gruppirte, leicht in Wasser lösliche Nadeln.

Schwefelsaures Chlorcodeïn erscheint in kurzen, sternförmig gruppirten, sehr leicht in heissem Alkohol und Wasser löslichen Prismen.

Chlorcodeïn-Platinchlorid ist ein hellgelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Dicyancodeïn.

Durch die Einwirkung von Cyangas auf eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung von Codeïn entsteht gleichfalls eine neue Basis, das Dicyancodeïn.

Formel nach Anderson: $C_{40} H_{21} N_3 O_6$.

				In 100 Theilen:
40 At.	Kohlenstoff	3000	240	68,37
21 „	Wasserstoff	262,5	21	5,97
3 „	Stickstoff	525	42	11,68
6 „	Sauerstoff	600	48	13,98
1 „	Dicyancodeïn =	4387,5	351	100,00

Aus der Bildung des Dicyancodeïns erhellt indessen klar, dass die rationelle Formel desselben $C_{36} H_{21} N O_6, 2 C_2 N$ ist, wonach es aus 2 Aequivalenten Cyan und einem Aequivalent Codeïn entstanden ist, und zu derselben Klasse von Verbindungen, wie das Cyananilin, gehört, es unterscheidet sich jedoch von dem letztgenannten Körper dadurch, dass es 2 Aeq. Cyan in seiner Zusammensetzung enthält.

Das Dicyancodeïn löst sich nur schwierig in Wasser, leichter auf Zusatz von Alkohol, dessgleichen wird es von heissem, absolutem Alkohol oder von einer Mischung von Alkohol und Aether aufgenommen, und schiesst beim Erkalten in dünnen, sechsseitigen Blättchen von lebhaftem Glanz an. Salzsäure bildet mit demselben ein krystallinisches Salz, doch wird es sehr bald durch dieselbe zersetzt, so wie es überhaupt mit der grössten Leichtigkeit anderweitige Zersetzungen erleidet. Die Darstellung des Platindoppelsalzes dieser Basis wollte Anderson nicht glücken.

Wenn man Codeïn mit wässeriger Kalilauge behandelt, so erhält man, je nach den Umständen, unter welchen die Einwirkung geschah, mehrere flüchtige Basen. Kalihydrat, Kalikalk und Natronkalk geben nach Anderson dieselben Resultate, die eine dieser Basen ist das Wurtz'sche Methylamin, die andere, deren Formel sich als $C_6 H_9 N$ herausstellt, ist von Anderson mit dem Namen Metacetamin belegt worden. Weitere Untersuchungen mit derselben konnten wegen Mangel an Substanz nicht angestellt werden.

Thebaïn.

Synonym: Paramorphin.

Name von einer Sorte Opium, dem *Opium thebaicum*, entnommen, letzteres wiederum nach der 100thorigen, uralten, ägyptischen Stadt Theben benannt.

Formel nach Kane: $C_{25} H_{14} N O_3$.

					In 100 Theilen:
25 At.	Kohlenstoff	1875	150		74,25
14 „	Wasserstoff	175	14		6,93
1 „	Stickstoff	175	14		6,93
3 „	Sauerstoff	300	24		11,89
1 „	Thebaïn =	2525	202		100,00

Das krystallisirte Thebaïn enthält wahrscheinlich noch 2 Atom Wasser.

Das Thebaïn, eine gleichfalls im Opium vorkommende Salzbase, ist 1835 von Thiboumery entdeckt, und von Pelletier, später auch von Couërbe und Kane näher untersucht worden. Pelletier benannte die neue Basis Paramorphin, weil er sie für isomerisch mit dem Morphium hielt, Couërbe gab ihr den jetzt gebräuchlichen Namen Thebaïn, indem mit demselben weiter keine theoretische Beziehung zu dem Morphium verknüpft ist.

Darstellung: Wässerige Opiumauszüge werden mit Kalkmilch versetzt, bei welchem Verfahren das Morphium bekanntlich in der Lösung enthalten bleibt. Nachdem der Niederschlag so lange mit Wasser abgespült worden, bis er vollkommen entfärbt ist, wird er in verdünnten Säuren gelöst, und aus der Lösung das Thebaïn durch Ammoniak gefällt. Nach dem Trocknen ist das gefällte Thebaïn nochmals in Alkohol oder Aether zu lösen, beide Lösungsmittel nehmen es, selbst in der Kälte, mit Leichtigkeit auf.

Das Thebaïn schiesst aus seinen Lösungen in Alkohol oder Aether beim Verdampfen in farblosen, körnigen oder nadelförmigen Krystallen an, welche längs der Wände des Gefässes kriechen, und in Wasser wenig löslich, sowie ohne Zersetzung nicht flüchtig sind, sie zeigen stark alka-

lische Reaction und besitzen einen scharfen, metallischen, styptischen Geschmack. Durch die stark alkalische Reaction unterscheidet sich das Thebaïn namentlich vom Narcotin. Beim Reiben erlangt das Thebaïn stark negative Electricität, schmilzt nach Couërbe bei 130°, nach Pelletier bei 150°, und erstarrt wiederum bei 110°. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wird es zerstört. In trockenem salzsaurem Gase erleidet es augenblickliche Zersetzung, es erzeugt sich nach Liebig Salmiak nebst einem harzähnlichen, gelbbraunen Körper ohne basische Eigenschaften. Durch concentrirte Säuren wird es zerstört oder verharzt, geschieht dieses durch concentrirte Schwefelsäure, welcher etwas Salpetersäure zugesetzt ist, so nimmt es blutrothe Färbung an. Durch Salpetersäure allein findet diese Reaction nicht Statt.

Das Thebaïn bildet mit verdünnten Säuren krystallinische, nach Kane unkrystallinische Salze, welche durch Eisenoxydsalze nicht, wie dieses bei den Morphiumsalzen der Fall ist, gebläut werden. Alkalien scheiden aus denselben Thebaïn aus, ohne, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auflösend einzuwirken. Das Thebaïn soll nach Magendie schon in Gabe von einem Gran Starrkrampf erregen, und der Wirkung nach schwierig von Brucin, selbst auch von Strychnin zu unterscheiden sein.

Narceïn.

Name von ναρκη (Betäubung) wegen der muthmaasslichen Wirkung dieses Körpers.

Entdecker: Pelletier 1832, später von demselben und von Couërbe genauer untersucht.

Aeltere Formel nach Pelletier: $C_{32} H_{24} N O_{16}$.

Formel nach Couërbe: $C_{28} H_{20} N O_{12}$.

				In 100 Theilen
28 At.	Kohlenstoff	2100	168	56,37
20 „	Wasserstoff	250	20	6,71
1 „	Stickstoff	175	14	4,70
12 „	Sauerstoff	1200	96	32,22
1 „	Narceïn	= 3725	298	100,00

Vorkommen: Gleichfalls im Opium.

Darstellung: Wässerige, kalt bereitete Opiumauszüge werden bis zur Extractdicke verdampft, und das Extract mit kaltem Wasser ausgezogen, in welchem, unter Zurücklassung des Narcotins, das Narceïn löslich ist. Die Lösung wird bis 100° erhitzt, und überschüssiges Ammoniak zugesetzt, man kocht sodann, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, und bei dem Erkalten scheidet sich das Morphium nebst einer geringen Menge von Meconinkrystallen ab. Aus

der von dem Morphium und Meconin abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch Barytwasser meconsauren Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak, und verdampft die Flüssigkeit weiter bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Nachdem die Flüssigkeit an einem kühlen Ort etwa ein Paar Tage gestanden hat, krystallisirt unreines Narceïn aus. Die zwischen Leinwand gepressten, auf diese Weise von der Mutterlauge befreiten Krystalle müssen in absolutem Alkohol gelöst, und letzterer durch Destillation entfernt werden. Das zurückbleibende, gefärbte Narceïn ist durch Lösen in kochendem Wasser oder Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren zu reinigen. Ein etwaiger Gehalt von Meconin oder Codeïn kann den Krystallen durch Aether, in welchem die beiden eben genannten Körper löslich sind, entzogen werden (Pelletier). Dessgleichen kann gefärbtes Narceïn gereinigt werden, wenn es in einer siedenden schwachen Aetzkalilauge gelöst, und die Lösung mit Essigsäure etwas übersättigt wird, beim Erkalten schiesst reines, schneeweisses Narceïn an.

Das Narceïn besitzt keinen Geruch, aber einen schwach bittern Geschmack, welcher einen, dem durch Galvanismus erzeugten ähnlichen, metallischen Nachgeschmack zeigt, und krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in weissen, zarten, langen, seidenartig-glänzenden Nadeln, aus einer wässerigen Lösung meistens in platten, verfilzten Nadeln. Bei 92° ist es schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, durchscheinenden, auf der Oberfläche dendritische Spuren von Krystallisation zeigenden Masse, bis zu 110° erhitzt, nimmt es gelbe Farbe an, und bei der trocknen Destillation liefert es, indem es zerstört wird, eine saure Flüssigkeit, ein braunes, balsamartig riechendes Harz, und einen in Nadeln anschiessenden, Lackmuspapier röthenden, Eisensalze bläuenden Körper, welche sich im Halse der Retorte anlegen. Letzterer ist nach Pelletier's Muthmassung vielleicht Gallussäure (?). In der Retorte bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Das Narceïn zeigt, ähnlich dem Codeïn und Chinidin, Rotationsvermögen, und lenkt die Polarisationsebene nach links. Alkohol löst das Narceïn leicht, namentlich leichter als Narcotin, Aether nicht, und 230 Theile siedenden Wassers und 375 Th. Wassers von 14° lösen einen Theil Narceïn. Die Lösungen des Narceïns verhalten sich gegen Probepapier indifferent.

Das Narceïn, obschon stickstoffhaltig und in seiner chemischen Zusammensetzung mit den Alkaloiden übereinstimmend, zeigt doch keine eigentlich basischen Eigenschaften, und kann demgemäss zwar den Alkaloiden angereiht, aber nicht im strengsten Sinne des Wortes zugezählt werden. Es wird zwar selbst in verdünnter Säure gelöst,

neutralisirt dieselben aber nicht, indem die Lösungen beim Abdampfen statt krystallisirter Salze nur unverändertes Narceïn zurücklassen. Mineralsäuren ertheilen jedoch dem Narceïn eine schöne, blaue Farbe, was allerdings eine auffallende, auf chemische Verbindung schliessen lassende Erscheinung ist. Lässt man trocknes Chlorwasserstoffgas über Narceïn hinwegstreichen, so wird etwas davon absorbirt, und das Narceïn nimmt eine gelbe Farbe an. Beim Befeuchten dieser gelben Substanz mit Wasser entsteht eine schöne, azurblaue Färbung, durch Zusatz einer grösseren Menge Wasser aber wird die Flüssigkeit farblos, und Ammoniak schlägt unverändertes Narceïn aus derselben nieder. Aehnliche Erscheinungen werden auch durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselfluorwasserstoff zu Wege gebracht, nur dürfen hierzu nicht allzu concentrirte Säuren genommen werden, indem letztere zersetzend einwirken. Mitunter geht auch wohl beim Verdünnen mit Wasser die blaue Färbung, ehe sie gänzlich verschwindet, in Violett-Rosenroth über, bei dem Verdampfen nimmt jedoch die farblose Flüssigkeit wieder rosenrothe und blaue Farbe an. Dessgleichen nimmt die farblose Flüssigkeit auf Zusatz von etwas Chlorcalcium, sowie anderer hygroskopischer Substanzen durch Wasserentziehung gleichfalls blaue Färbung an. Concentrirte Salpetersäure löst das Narceïn unter gelber Färbung (ohne Röthung) auf, das Narceïn wird hierbei zerstört, beim Erhitzen der Lösung entbindet sich salpetrige Säure, und es wird zu gleicher Zeit Kleesäure (vielleicht auch Pikrinsäure?) gebildet. Gelöste organische Säuren bewirken keine Färbung. Wenn jedoch krystallisirte Citronensäure, Kleesäure oder Weinsteinsäure mit feuchtem salzsaurem Narceïn, oder auch wenn Lösungen der genannten Säuren mit Narceïn und Chlorcalcium in Berührung gebracht werden, so entsteht blaue Färbung, vielleicht erzeugt sich in dem letzteren Falle salzsaures Narceïn. Metalllösungen, namentlich Eisensalze, äussern auf das Narceïn keine auffallende Reaction, färben dasselbe namentlich nicht blau (Unterschied von Morphium). Das Narceïn verbindet sich mit Jod zu einer schwarzen Masse, welche aber eigentlich tief dunkelblau ist, was dadurch erwiesen wird, dass beim Zusammenreiben mit irgend einem weissen Pulver letztere Farbe entsteht. In kochendem Wasser löst sich die Masse ohne Färbung auf, wird aber beim Erkalten wiederum mit violetter oder blauer Färbung niedergeschlagen. Diese Verbindung hat bereits schon etwas Jod verloren, wie denn überhaupt der gesammte Jodgehalt durch Kochen vollständig entfernt werden kann, dergestalt, dass endlich ungefärbtes, farblos aus der Flüssigkeit anschiessendes Narceïn zurückbleibt.

Pseudomorphin.

Name von ψευδος (falsch) und *Morphin*, weil dieser Körper zwar in mancher Beziehung, namentlich was Verhalten gegen Salpetersäure und Eisensalze anbelangt, dem Morphium ähnliche Eigenschaften, jedoch nicht dessen Zusammensetzung, besitzt.

Formel nach Pelletier und Walther: $C_{54}H_{18}N_2O_{14}$.

				In 100 Theilen:
54 At.	Kohlenstoff	4050	324	52,74
18 „	Wasserstoff	225	18	5,81
2 „	Stickstoff	350	28	4,08
14 „	Sauerstoff	1400	112	37,37
1 At.	Pseudomorphin =	6025	482	100,00

Wurde 1832 von Pelletier im levantischen Opium entdeckt, jedoch nur 2—3 mal bei der Verarbeitung grosser Mengen von Opium erhalten, wird demgemäss nicht in jeder Sorte Opium vorgefunden.

Darstellung: Wässerige, aus levantischem Opium erhaltene Auszüge werden zur Ausfällung des Morphiums mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag (unreines Morphium) wird mit Aetznatronlauge behandelt, wobei unter Lösung des Morphiums und Pseudomorphins Narcotin ungelöst bleibt. Nachdem die alkalische Lösung mit Schwefelsäure schwach übersättigt ist, wird das Morphium abermals durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und beim Verdampfen des Filtrats werden glimmerartige Blättchen abgeschieden. Man kann dieselben wenigstens als eine Verbindung von Schwefelsäure und Pseudomorphin betrachten, ob sie als ein vollständig charakterisirtes Salz anzusehen sind, ist zweifelhaft. Man löst sie in kochendem Wasser, und versetzt mit Ammoniak, bei welchem Prozesse das Pseudomorphin in glänzenden Blättchen anschiesst. Durch mehrmaliges Lösen in kochendem Wasser kann es vollkommen rein erhalten werden.

Das Pseudomorphin krystallisirt in weissen, glimmerartigen, geruch- und geschmacklosen Blättchen, ist in 800—900 Theilen kalten, dagegen in 12,5 Theilen heissen Wassers löslich, in Alkohol von 0,833 ist es schwer löslich, in wasserfreiem Weingeist und Aether ist es unlöslich. Kali- und Natronlauge lösen es leicht, von wässerigem Ammoniak wird es nicht mehr, als von reinem Wasser aufgenommen. Säuren schlagen es zwar aus der alkalischen Lösung nieder, das gefällte Pseudomorphin hält aber stets etwas Säure zurück. Neutrale Eisenoxydsalze, besonders Eisenchlorid, bläuen das Pseudomorphin, wie das Morphium, beim Kochen nimmt die Verbin-

dung grüne Farbe an. Das Pseudomorphin schmilzt in der Hitze nicht vollständig, ist nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen, und hinterlässt eine voluminöse, auf erhitztem Platinblech vollständig verbrennende Kohle. Salpetersäure reagirt auf Pseudomorphin, wie auf Morphium, die blaue Lösung wird beim Kochen grün, und beim Sättigen mit Ammoniak weinroth. Die Verbindung, welche das Pseudomorphin mit Schwefelsäure eingeht, enthält 8,83% Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen nur wenig Pseudomorphin auf, reichlicher ist es in verdünntem Chlorwasserstoff, und noch reichlicher in Essigsäure löslich, nichts desto weniger sind aber genau charakterisirte Salze desselben unbekannt, obschon es im Allgemeinen den Alkaloiden zugezählt werden kann.

Das Pseudomorphin soll nach Magendie von keiner besonderen Wirkung auf den thierischen Organismus sein, 6 Gran desselben äusserten durchaus keine Wirkung auf einen Hund.

Narcotin.

Synonyme: Opian, Desrosnesches Salz.

Name von ναρκωτικος (betäubend) und dieses wie ναρκη (Betäubung, Lähmung), ein ungeeigneter Name für diesen Körper, da er keine hervorragenden narcotischen Eigenschaften besitzt.

Das Narcotin, gleichfalls ein Bestandtheil des Opiums und des Milchsaftes mehrerer Papaveraceen, ist 1803 von Desrosne entdeckt worden. Sertürner hielt es lange für ein basisches Morphiumsalz, Robiquet bewies nicht nur die Eigenthümlichkeit, sondern auch die basischen Eigenschaften des Narcotins. Das Narcotin beträgt etwa 2% im Opium. Das französische Opium aus den Departements des Landes soll nach Pelletier merkwürdiger Weise durchaus kein Narcotin enthalten.

Aeltere Formel nach Pelletier: $C_{17} H_{17} N O_5$
" " Liebig: $C_{40} H_{20} N O_{12}$
" " Regnault: $C_{44} H_{23} N O_{12}$
" " Blyth: $C_{46} H_{25} N O_{14}$.

				In 100 Theilen:
46 At.	Kohlenstoff	3450	276	64,61
25 "	Wasserstoff	312,5	25	5,85
1 "	Stickstoff	175	14	3,31
14 "	Sauerstoff	1400	112	26,23
1 At.	Narcotin =	5337,5	427	100,00

Nach einer Annahme von Redtenbacher kann das Narcotin als eine neutrale gepaarte Verbindung einer eigenthümlichen organischen Basis mit einer stickstofffreien Säure betrachtet werden.

Darstellung: Das Narcotin wird bei der Darstellung des Morphiums gemeinschaftlich mit demselben gewonnen, und kann von demselben leicht durch Ausziehen mit Aether getrennt werden. Auch lässt es sich direct durch Ausziehen des wässerigen Opiumextractes mit Aether bis zur Erschöpfung darstellen. Der Aether ist durch Destillation abzuscheiden, und das zurückbleibende Narcotin kann durch Digestion mit etwas Kalilauge, Lösen in kochendem, starkem Alkohol, Behandeln mit thierischer Kohle und Umkrystallisiren in reinem Zustande erhalten werden. Dessgleichen lassen sich beide Alkaloide durch Behandeln mit kalter Essigsäure trennen, beim Abdampfen der essigsauren Lösung wird das Narcotin abgeschieden. Auch durch Behandeln des fein pulverisirten Opiums mit Aether kann alles Narcotin ausgezogen werden, bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft erhält man grosse, reine Krystalle von Narcotin. Dessgleichen kann das mit Wasser bei der Morphium-Bereitung erschöpfte Opium mit starker Essigsäure gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak gefällt, oder es können die mit Wasser erschöpften Opiumrückstände mit Weingeist ausgezogen und der Weingeist durch Destillation entfernt werden. Um sich die angegebenen verschiedenen Bereitungsmethoden des Narcotins erklären zu können, ist es nothwendig zu wissen, dass die wässerigen Opiumauszüge sehr wenig, die säurehaltigen wässerigen Opiumauszüge hingegen fast alles Narcotin nebst dem Morphium enthalten.

Das Narcotin schiesst aus einer alkoholischen oder ätherischen Lösung in ungefärbten, durchsichtigen, büschelförmig vereinigten Krystallen an, welche gerade rhombische Säulen oder plattgedrückte grosse Nadeln bilden, seine Krystalle sind in der Regel grösser, als die des Morphiums. Häufig bildet es auch Schuppen von reinem Perlmutterglanze; wird es aus sauren Lösungen durch ein Alkali gefällt, so erscheint es in weissen, leichten, lockern Flocken. Es ist ohne Geruch und Geschmack, in kaltem Wasser gar nicht, und in siedendem spärlich löslich, 1000 Theile des letzteren lösen etwa 2 Theile Narcotin, 100 Th. siedenden Alkohols von 0,85 lösen 5 Theile, von denen beim Erkalten 4 Theile auskrystallisiren, 100 Theile kochenden Aethers lösen 2,7 Theile und 1,33 Theile werden beim Erkalten wieder ausgeschieden. Auch in ätherischen und fetten Oelen ist das Narcotin löslich, die Lösungen zeigen sehr bitteren Geschmack, reagiren aber nicht alkalisch. Bei 170° schmilzt das Narcotin, und erstarrt wiederum bei 130°, wobei es bei 2—3, nach Anderen 3—4% seines Gewichtes verliert. Wenn diese Abkühlung rasch erfolgt, so bildet es eine strahlige, rissige Masse, tritt jedoch die Abkühlung

nur langsam ein, so entstehen auf der Oberfläche mehrere Krystallpunkte, welche sich allmählich vergrössern, und später vollkommen trockene Krystallkugeln bilden.

Bei dem Auflösen des Narcotins in überschüssiger Schwefelsäure, Versetzen der Lösung mit fein gepulvertem, reinem Manganhyperoxyd und Erhitzen bis zum Sieden, zersetzt sich das Narcotin unter Entbindung von Kohlensäure in Cotarnin, Opiansäure und Wasser.

$$\left.\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Narcotin} & N\,C_{46}\,H_{25}\,O_{14} \\ 7 \text{ „ Sauerstoff} & O_{7} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Cotarnin} & N\,C_{25}\,H_{13}\,O_{6} \\ 1 \text{ „ Opiansäure} & C_{20}\,H_{9}\,O_{10} \\ 1 \text{ „ Kohlensäure} & C\,O_{2} \\ 3 \text{ „ Wasser} & H_{3}\,O_{3} \\ \hline & N\,C_{46}\,H_{25}\,O_{21} \end{array}\right.$$

Bei der Einwirkung der Salpetersäure und des Manganhyperoxyds auf das Narcotin tritt alsbald gelbliche Färbung und schwache Entwickelung von kohlensaurem Gas ein. Die Flüssigkeit muss so lange siedend erhalten werden, als noch Gasentwickelung Statt findet, es muss ferner hin und wieder Braunsteinpulver zugesetzt werden, so dass von demselben, eben so wie von der Säure, ein gewisser Ueberschuss vorhanden ist. Die Opiansäure ist schon früher gemeinschaftlich von Liebig und Wöhler entdeckt, und kurz charakterisirt worden. Durch Absorption von 2 At. Sauerstoff wird die Opiansäure zu Hemipinsäure, und wird dabei zweibasisch (Laurent). Derselbe gibt der Opiansäure neuerdings folgende Formel: $C_{20}\,H_{10}\,O_{10}$.

Eine gleiche Zersetzung, wie die oben erwähnte, erfolgt bei dem Kochen des Narcotins mit einem starken Ueberschuss von Chlorplatin, Bei Anwendung einer geringen Menge von Chlorplatin aber zerfällt das Narcotin in Narcogenin und Opiansäure.

$$\left.\begin{array}{ll} 2 \text{ At. Narcotin} & N_{2}\,C_{92}\,H_{50}\,O_{28} \\ 5 \text{ „ Sauerstoff} & O_{5} \\ \hline & N_{2}\,C_{92}\,H_{50}\,O_{33} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} 2 \text{ At. Narcogenin} & N_{2}\,C_{72}\,H_{38}\,O_{20} \\ 1 \text{ „ Opiansäure} & C_{20}\,H_{9}\,O_{10} \\ 3 \text{ „ Wasser} & H_{3}\,O_{3} \\ \hline & N_{2}\,C_{92}\,H_{50}\,O_{33} \end{array}\right.$$

(Blyth).

Wenn man Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd, gerade so, wie es beim Cinchonin angegeben worden ist, behandelt, so erhält man das Narcoteïn, ein Zersetzungsproduct des Narcotins durch Sauerstoff in *statu nascenti*. Es ist dieses ein amorpher, brauner, äusserst bitter schmeckender, in Wasser und Alkohol leicht, dagegen in Aether nur spärlich löslicher Körper. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcoteïn mit schön rother, Salpetersäure mit gelber, nach und nach in das Rothe übergehender Farbe (Berthemot). Bei wiederholtem Behandeln mit Bleihyperoxyd wird es

in Opiansäure umgewandelt (E. Marchand). Wenn man angefeuchtetes Narcotin mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so erhält man eine, beim stärkeren Erhitzen dunkelgrün gefärbte Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein amorphes, dunkelgrünes Pulver ab, welches sich auch in Alkohol löst, jedoch auch aus dieser Lösung nicht krystallinisch erhalten werden kann. Laauent und Gerhardt bezeichnen diesen neuen Körper mit dem Namen Sulfonarcotid und stellen für denselben folgende Formel fest: $C_{46}\,H_{21}\,N\,S\,O_{16}$. Es entspricht diese Formel dem neutralen schwefelsauren Narcotin, weniger 2 Aeq. Wasser.

$$S\,O_4\,H,\,C_{46}\,H_{25}\,N\,O_{14} - 2\,H\,O = C_{46}\,H_{21}\,N\,S\,O_{16}.$$

Wenn nach Wöhler das Narcotin in einem Platinschälchen in das Oelbad gestellt, und nur einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so färbt es sich, und wird endlich tief rothgelb. Bei 220° erfolgt plötzlich ausserordentliche Aufblähung und Entbindung von fast reinem Ammoniakgas in reichlicher Menge. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus Humopinsäure und einer neuen organischen Basis besteht, zeigt im höchsten Grade basische Beschaffenheit und im pulverisirten Zustande braune Farbe. Wenn Narcotin mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen bis zu 200° erhitzt wird, so erfolgt vollkommene Lösung zu einer neutralen, rothgelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit, in welcher dieselbe Basis vorzukommen scheint. Diese in Wasser lösliche Basis kann der rohen Humopinsäure durch Chlorwasserstoff entzogen werden, und in dieser sauren Lösung geben sowohl Chlorquecksilber, als auch Chlorplatin Niederschläge von in heissem Wasser löslichen Doppelsalzen, welche aber wegen eines beigemengten fremdartigen Körpers (wahrsheinlich ein secundäres Zersetzungsproduct) blaue oder bleigraue Farbe zeigen, es wird dieser Körper durch Eisenvitriol blauschwarz gefällt. Das Quecksilbersalz bildet kleine weisse, das Platinsalz rothgelbe Krystallwärzchen. Das leztere hinterlässt unter Aufblähen beim Erhitzen 13,4 % Platin in Gestalt eines voluminösen und sehr zarten Skeletts. Wöhler hat diese Basis keiner weitern Untersuchung unterworfen, und hält dafür, dass sie möglicher Weise gleichfalls ein secundäres, zu dem eigentlichen Vorgang nicht gehöriges Product ist.

Durch Chlorgas wird das Narcotin bei 100° zersetzt, und nimmt, unter Entbindung von Salzsäure, gelbe Farbe an. Die so entstandene Masse quillt, wenn sie mit Wasser behandelt wird, zuerst auf, und löst sich sodann partiell mit gelber Farbe auf. Beim Verdunsten nimmt die Lösung dunklere Färbung an, und es bleibt ein schwarzgrüner, in Wasser löslicher Körper zurück, Ammoniak schlägt aus letzterer

Lösung graugefärbtes Narcotin nieder. Der in Wasser nicht lösliche Theil des genannten Körpers wird von Aether mit gelber Farbe aufgenommen, und nach dem Verdunsten desselben bleibt gleichfalls ein dunkler, in Wasser unlöslicher Körper zurück, welchem Chlorwasserstoff Narcotin entzieht (Wöhler).

Mit Salpetersäure bildet das Narcotin verschiedenartige, durch die Stärke der angewandten Säure bedingte Producte. Wenn verdünnte Säure bei einer niedrigen Temperatur einwirkt, so entstehen eine Reihe abgeleiteter Basen, mit stärkerer Säure eine gelbe, harzartige Säure, welche mit Kali eine flüchtige Basis, Methylamin, gibt (Anderson).

Wenn Narcotin mit einer sehr concentrirten Kalilauge bis zum Sieden erhitzt wird, so schmilzt es zu ölartigen, auf den Boden des Gefässes sinkenden Tropfen; wird die Einwirkung beider Körper unter öfterem Durchschütteln lange genug fortgesetzt, so behält das Narcotin auch nach dem Erkalten diese ölartige Form, es entbindet sich bei dieser Procedur auch nicht die geringste Menge Ammoniakgas. Es bleibt ein an Farbe und Consistenz dem Terpentin ähnlicher Körper zurück, welcher einen sehr bittern Geschmack besizt, in Wasser unter gelber Färbung sehr leicht löslich ist, und von Wöhler als narcotinsaures Kali bezeichnet worden ist. Beim Erhitzen der Lösung erfolgt Absonderung von reinem Narcotin in voluminösen, feinen Krystallnadeln, und die Flüssigkeit enthält freies Kali nebst einer geringen Menge einer gelbfärbenden Substanz, ohne Zweifel ein unwesentliches, durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft gleichzeitig erzeugtes Product, jedoch kann erst bei fortgesetztem Kochen und starker Verdünnung auf diese Weise das Narcotin vollständig regenerirt werden. Das terpenthinartige, narcotinsaure Kali nimmt nach Verlauf einiger Tage undurchsichtige Beschaffenheit an, und es wird krystallinisches Narcotin ausgeschieden, die so zersetzte Masse ist in Wasser nur noch partiell löslich. In Alkohol ist das narcotinsaure Kali unter gelblicher Färbung ohne Zersetzung löslich, wird die Lösung jedoch stark mit Wasser versetzt, so sondern sich aus der anfangs blauen Flüssigkeit nach und nach feine Krystalle von Narcotin aus, beim Erhitzen der Flüssigkeit geschieht dieses alsbald. Beim Lösen von Narcotin in einer warmen alkoholischen Kalilösung bildet sich gleichfalls narcotinsaures Kali, in Weingeist gelöst. Wird die weingeistige Lösung des narcotinsauren Kalis mit conc. Chlorwasserstoff versetzt, so krystallisirt Chlorkalium aus, und die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit lässt, mit Wasser vermischt und mit ätzendem Ammoniak versetzt, Narcotin ablagern. Die Narcotinsäure kann, da sie sich sogleich wieder in Narcotin umsetzt, nicht im isolirten Zustande

dargestellt werden. Wöhler spricht sich dahin aus, dass ihre Bildung wahrscheinlich durch Ausscheidung der Elemente des Wassers Statt findet, und dass durch Assimilation derselben Narcotin regenerirt werde. Baryt und Kochsalz fällen eine Lösung des narcotinsauren Kalis nicht, dagegen wird beim Versetzen derselben mit einer Salmiaklösung Ammoniak frei, und Narcotin ausgeschieden. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in sehr conc. Lösungen des narcotinsauren Kalis eine blassgelbe, wahrscheinlich eigentlich weisse, auch in Ammoniak lösliche Fällung, verdünnte Lösungen werden durch das genannte Reagenz nicht gefällt. Die wässerige Lösung dieses erwähnten Körpers wird bald dunkel, endlich schwarz, scheidet beim Erhitzen Narcotinkrystalle ab, und überzieht das Glas mit einem glänzenden, schwärzlich kupferfarbenen Metallspiegel (vielleicht Silberoxydul oder Kohlensilber (?). Essigsaures Bleioxyd fällt aus einer Lösung des narcotinsauren Kalis einen voluminösen, gelblich blass fleischfarbenen, ursprünglich vermuthlich gleichfalls weissen, in Alkohol löslichen Niederschlag, welcher 37,9% Bleioxyd enthält, ein Atom Narcotin zerfällt demgemäss möglicher Weise durch die Einwirkung der Basis in 2 At. Narcotinsäure. Beim Behandeln dieses sorgfältig ausgewaschenen Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine Lösung von schwefelsaurem Narcotin.

Wenn man Narcotin bei einer Temperatur von 220° C. mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronhydrat behandelt, so erhält man ein farblosess Destillat, welches stechend ammoniakalischen Geruch und beissenden Geschmack besitzt, seine Dämpfe bläuen rothes Lackmuspapier, und erzeugen mit Salzsäure weisse Nebel. Es ist dieses Destillat überhaupt die conc. wässerige Lösung einer neuen Basis, welche mit Salzsäure und Schwefelsäure in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze erzeugt, und deren alkoholische salzsaure Lösung mit Platinchlorid ein hell orangefarbenes Doppelsalz bildet. Wertheim zählt sie zu der Reihe der Wurtz'schen Basen, belegt sie mit dem Namen Oenylamin oder Oenyliak, später Propylamin und gibt ihr die Formel $C_6 H_7, NH_2$ oder $C_6 H_6, NH_3$.

Das Narcotin verhält sich als eine schwache Salzbasis, Kali, Ammoniak, einfach und doppelt kohlensaure Alkalien, phosphorsaures Natron bewirken weisse, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht merklich lösliche, theils flockige, theils pulverförmige Niederschläge. Jodsäure reagirt nicht auf Narcotin, dagegen fällt Chlorgold pomeranzengelb, in Salzsäure wenig löslich, Chlorplatin gelb und pulverig, in Salzsäure ziemlich leicht löslich, Sublimat dicht und weiss, in Salzsäure und Salmiak unlöslich, Jodkalium weiss, pulverig und dicht, Jodtinctur kermesbraun und Rhodankalium röthlich. Gallustinctur

trübt nur, beim Zusatz eines Tropfen Chlorwasserstoff bildet sich ein dichter, weisser, in einem Ueberschuss der zugesetzten Säure nicht merklich löslicher Niederschlag. Pikrinsäure fällt gelb, Salpetersäure färbt gelb, und letztere Färbung wird auf Zusatz von Zinnchlorür pomeranzenfarben (Planta). Wenn ein gelöstes, mit Weinsteinsäure versetztes Narcotinsalz mit doppelt kohlensaurem Kali vermischt wird, so erzeugt sich alsbald ein starker, weisser Niederschlag (Oppermann). (Unterschied von den Morphiumsalzen, welche auf diese Weise nicht gefällt werden.)

Die Narcotinsalze erhält man durch Lösen von so viel Narcotin in der betreffenden verdünnten Säure, als von dem ersteren aufgenommen werden kann; diejenigen Salze, welche es mit schwachen Säuren eingeht, erleiden durch Wasser dergestalt Zersetzung, dass sich der grösste Theil der Basis ausscheidet. Sämmtliche Narcotinsalze sind durch ihren, die Morphiumsalze an Bitterkeit übertreffenden Geschmack ausgezeichnet, reagiren stets sauer, und sind in Alkohol, wie auch meistens in Aether löslich, beim Verdampfen der Lösungen derselben verflüchtigen sich gleichfalls die schwachen flüchtigen Säuren.

Chlorwasserstoffsaures Narcotin, zur Darstellung dieses Salzes wird verdünnter Chlorwasserstoff mit Narcotin neutralisirt, die Lösung bis zur Syrupsdicke verdampft, und längere Zeit an einen trocknen und warmen Ort gestellt. Nach und nach bilden sich strahlige, stets grösser werdende Gruppen, welche das ganze Gefäss in Gestalt einer undurchsichtigen, aus sehr feinen Nadeln bestehenden Masse bedecken, welche letztere später hart und undurchsichtig wird. Dessgleichen sondern sich aus einer concentrirten, heissen, alkoholischen Lösung nach dem Erkalten Krystalle ab (Robiquet). Auch trocknes salzsaures Gas verbindet sich mit dem Narcotin unter Erhitzung zu einer Salzmasse. Sublimat fällt aus der Lösung des salzsauren Narcotins ein weisses flockiges Doppelsalz, welches nach Hinterberger aus 1 Aeq. salzsaurem Narcotin + 1 Aeq. Quecksilberchlorid = $C_{46} H_{25} N O_{14} + H Cl + Hg Cl$ besteht. Dessgleichen werden aus dem salzsauren Narcotin durch Platin- und Goldchlorid Doppel-Verbindungen niedergeschlagen. Die frühere Angabe von Berzelius, dass das salzsaure Narcotin unkrystallisirbar sei, ist falsch.

Schwefelsaures Narcotin, zur Darstellung dieses Salzes löst man Narcotin in verdünnter Schwefelsäure, wobei auf 8 Th. Narcotin 1 Th. conc. Säure zu rechnen ist. Es soll dieses Salz in Krystallform erhalten werden können, seine Lösung trocknet zu einer zähen, harten Masse ein, welche in Wasser wieder löslich ist.

Essigsaures Narcotin ist in fester Gestalt nicht bekannt, indem sich beim Verdunsten einer Lösung des Narcotins in Essigsäure reines Narcotin abscheidet (Wittstock). Berzelius beschreibt ein festes essigsaures Narcotin; um es darzustellen, sättigt er Narcotin mit conc. Essigsäure, und bringt die Lösung in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, über welcher zugleich trockenes Kalkhydrat zur Absorption der flüchtigen Essigsäure befindlich ist. Nach einigen Tagen beginnen sich Krystallisationspunkte zu zeigen, und nach einem Monat war eine Menge des Salzes angeschossen. Basisch essigsaures Kali? (Bleioxyd) fällt das Narcotin aus der essigsauren Lösung, indem es sich in neutrales Salz verwandelt, eine Reaction, wodurch es sich von essigsaurem Morphium unterscheidet.

Verdünnte Salpetersäure löst das Narcotin ohne Zersetzung auf, nähere Angaben über dieses Salz fehlen.

Ausser dem oben angegebenen Verhalten der Narcotinsalze gegen doppelt kohlensaure Alkalien, welches dieselben genügend von den Morphiumsalzen unterscheidet, gibt es noch mannigfaltige Unterscheidungsmerkmale beider Alkaloide, von denen wir folgende weiter hervorheben. Narcotin löst sich in Aether, Morphium ist in demselben beinahe unlöslich, reines Morphium schmeckt bitter, reines Narcotin ist geschmaklos. Narcotin ist in ätzenden Alkalien, sowie Kalkwasser, unlöslich, und seine Salzen werden durch Eisenoxydsalze nicht gebläut. Wenn in Schwefelsäure gelöstes Narcotin mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt wird, so entsteht nach einigen Minuten blutrothe Färbung, während Morphium bei derselben Behandlung nur schwach graugrün gefällt wird.

Das Verhalten der verschiedenen, in dem Opinm vorkommenden Körper gegen Schwefelsäure ist charakteristisch, nnd es gibt Couërbe hierüber Tabellen. Eine halbe Unze Schwefelsäure, welcher einige Tropfen Salpetersäure beigemischt sind, und welche mit etwa 6 Gran des zu prüfenden Körpers tüchtig geschüttelt wird, erzeugt folgende Färbungen:

Thebain wird sofort roth, nach und nach dunkler werdend,
Narcotin anfangs gelb, nach 7—8 Minuten sich röthend,
Codeïn schwach grün im Augenblick des Versuchs, nach einiger Zeit ins Blaugrüne übergehend,
Morphium fast unmittelbar schwärzlich grün,
Meconin anfänglich nicht, nach 24 Stunden aber schön rosenroth,
Narcein unmittelbar braunroth.

Stellt man diese Versuche mit Schwefelsäure, welche nur eine Spur Salpetersäure enthält, an, so färbt sich:

Thebaïn gelblich rosenroth,
Narcotin blutroth,
Codeïn grün,
Morphium bräunlich,
Meconin anfangs curcumagelb, später roth,
Narceïn chocoladebraun.

Obschon nach einigen Angaben das Narcotin keine besondere medicinische Wirksamkeit besitzt, und namentlich nach Orfila in grossen Dosen ohne Wirkung genommen werden kann, so reichen nach anderen Angaben doch schon 30—40 Gran oder 2—3 Gramm des in Essigsäure oder Schwefelsäure gelösten Präparates hin, um einen Hund ziemlich schnell zu tödten. In Olivenöl gelöst soll eine Gabe von 3 bis 4 Gran eben so wirken (?). Auch Dieffenbach glaubt nach seinen Versuchen auf narkotisch giftige Wirkung des Narcotins schliessen zu dürfen. Uebrigens darf hiebei nicht ansser Acht gelassen werden, dass diese Versuche wohl theilweise mit morphiumartigem Narcotin dargestellt worden sind.

Cotarnin.

Name aus Narcotin durch Versetzung der Buchstaben gebildet.
Formel nach Wöhler: $C_{26} H_{14} N O_5$.
Formel nach Laurent: $C_{26} H_{13} NO_6$.
Formel nach Blyth: $C_{25} H_{13} NO_6$.

				In 100 Theilen:
25 At.	Kohlenstoff	1875	150	66,66
13 „	Wasserstoff	162,5	13	5,77
1 „	Stickstoff	175	14	6,23
6 „	Sauerstoff	600	48	21,34
1 „	Cotarnin =	2812,5	225	100,00

Das krystallisirte Cotarnin enthält nach Blyth noch 2 At. Wasser.

Das Cotarnin ist von Blyth und Wöhler beinahe gleichzeitig entdeckt worden, und bildet sich neben der Opiansäure bei Zersetzung des Narcotins durch Schwefelsäure und Manganhyperoxyd. (Genaueres hierüber siehe Seite 288).

Aus der heiss filtrirten, rothgelben Flüssigkeit schiesst die Opiansäure als eine aus feinen Krystallen bestehende Masse an, in der Flüssigkeit ist das Cotarnin enthalten, und kann durch Chlorplatin oder Chlorquecksilber als Doppelsalz daraus gefällt werden.

Darstellungs-Methoden: Das Platindoppelsalz ist demnächst durch mehrfaches Umkrystallisiren in siedendem mit etwas Chlorwasserstoff versetztem Wasser zu reinigen, dann mit Wasser abermals bis zum Siedpunkte zu erhitzen, und durch Schwefelwasserstoff das Platin

auszufällen. Nach dem Abfiltriren des Schwefelplatins ist die gelbe Lösung des salzsauren Cotarnins mit Barythydrat zu versetzen, bis zur Trockne abzudampfen, und aus dem zurückbleibenden Gemenge von kohlensauren Baryt, Chlorbaryum und Cotarnin das letzere durch Alkohol auszuziehen (Wöhler).

Blyth stellt zuerst Cotarninplatinchlorid dadurch dar, dass er salzsaures Narcotin mit Platinchlorid fällt, den entstandenen Krystallbrei mit Wasser anrührt, und Alles in einem Porzellanschälchen mit einem sehr grossen Ueberschuss von Chlorplatinlösung fällt. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit entstehen dunkelrothe Krystalle des Cotarninplatinchlorids, welche möglichst rasch abfiltrirt werden. Blyth zersetzt das Platindoppelsalz durch kochendes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, und verfährt hiebei dergestallt, dass er zuerst das Doppelsaltz mit Ammoniack bis zum Sieden erhitzt, wobei keine Veränderung entsteht, und dann in die kochende Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet. Wenn die Zersetzung vollendet ist, so muss das zurückbleibende Gemenge im Wasserbad vorsichtig bis zur Trockne verdampft, und mit destillirtem Wasser, welchem etwas Chlorwasserstoff zugesetzt ist, behandelt werden. Es hat dieses den Zweck, das bei der Reduction des Cotarninplatinchlorids entstandene Doppelsalz von Schwefelplatin und Schwefelammonium zu zersetzen. Nach dem Filtriren fällt man aus der dunkelbraunen, salzsaures Cotarnin enthaltenden Flüssigkeit durch Kali das Cotarnin, und setzt das Gemenge der Digestionswärme so lange aus, bis alles Ammoniak, welches etwas Cotarnin gelöst enthält, verflüchtigt ist. Das erhaltene Cotarnin ist Behufs seiner Reinigung in verdünntem Chlorwasserstoff zu lösen, die Lösung durch animalische Kohle zu entfärben, und das Cotarnin abermals durch Kali zu fällen.

Nach Blyth bildet das reine Cotarnin ungefärbte, sternförmig-vereinigte Nadeln, welche bei 100° zu einer braunen Masse schmelzen, und hiebei 7,51% Wasser verlieren, sonst aber keine weitere Zersetzung erleiden. Wöhler beschreibt das Cotarnin als eine grossstrahlige, tiefgelbe, leicht in Wasser und Alkohol zu einer tiefgelben Flüssigkeit lösliche Masse, deren Krystalle 2 At. Wasser enthalten. Nach Blyth ist das Cotarnin in kaltem Wasser nur spärlich löslich, und seine weingeistige Lösung besitzt braune Farbe, aus letzterer Lösung soll es nicht krystallisationsfähig sein; über die leichte Löslichkeit des Cotarnins in siedendem Wasser sind Blyth und Wöhler übereinstimmend. In Aether und Ammoniak löst sich nach Blyth das Cotarnin leicht, dagegen ist es in Kalilauge unlöslich, nach Wöhler besitzt es einen sehr bittern Geschmack. Concen-

trirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe, Eisenoxydsalze bewirken keine Farbveränderung (?) In hoher Temperatur zersetzt sich das Cotarnin unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches, seine wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, und wird nach Blyth durch Eisenoxydul- und Kupferoxydsalze, wie auch durch Gerbsäure, gefällt. Die Cotarninsalze sind durch directe Zusammensetzung darstellbar und ausserordentlich leicht löslich.

Salzsaures Cotarnin ($\overset{+}{Co}$ H Cl + 5 aq. Diese 5 At. Wasser, welche das Salz im krystallisirten Zustande enthält, sind = 15,24%. Das wassersfreie Salz enthält nach Blyth C 57,39 und H 5,69, sollte aber nach der Rechnung enthalten C 57,36 nnd H 5,35. Zur Darstellung des salzsauren Cotarnins löst man Cotarnin in verdünnter Salzsäure, und verdampft die Lösung langsam, man erhält lange, seidenartig-glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche bei 100° ihr Wasser entweichen lassen. Mit Goldchlorid bildet das salzsaure Cotarnin ein prachtvoll dunkelrothes Doppelsalz.

Cotarnin-Quecksilberchlorid ($\overset{+}{Co}$ H Cl + 2 Hg Cl). Beim Vermischen einer Lösung des salzsauren Cotarnins mit gelöstem Sublimat scheidet sich das genannte Doppelsalz als ein dicker, blassgelber Niederschlag ab, welcher sehr bald eine durchans krystallinische Beschaffenheit annimmt. Sind die Lösungen warm und etwas verdünnt, so entsteht anfänglich kein Niederschlag, nach dem Erkalten aber bildet das Doppelsalz eine voluminöse, aus feinen, blassgelben Säulen bestehende Masse. Beim mehrmaligen Umkrystallisiren erleidet dieses Doppelsalz wahrscheinlich Veränderung in der Zusammensetzung.

Cotarnin - Platinchlorid ($\overset{+}{Co}$ H Cl + Pt Cl_2). Beim Vermischen kalter Lösungen der Salze fällt es als ein krystallinisches, dem Platinsalmiak ähnliches, citronengelbes Pulver nieder, werden die Lösungen der Salze im heissen Zustande versetzt, so bilden sich nach dem Erkalten kleine, runde, durchsichtige, röthlichgelbe Wärzchen, welches gleichfalls bei wiederholtem Auflösen in heisem Wasser Veränderung zu erleiden scheinen. Beim Kochen derselben mit Barytwasser erfolgt Zersetzung der Base und Abscheidung von schwarzem Platin (Wöhler), Zusammensetzung nach denselben:

$$NC_{26} H_{14} O_5, Pt Cl_3 = N_{3,3}\ C_{36,3}\ H_{3,2}\ O_{9,6}\ Pt_{22,9}\ Cl_{24,9}.$$

Zusammensetzung nach Blyth:

$N_{4,44}$	$C_{35,04}$	$H_{3,20}$	$O_{10,26}$	$Pt_{22,97}$	$Cl_{24,09}$
	$C_{34,35}$	$H_{3,46}$		$Pt_{22,64}$	
	$C_{34,79}$	$H_{3,25}$		$Pt_{22,89}$	

Narcogenin.

Name aus Narcotin und γεννάειν (entstehen), in Bezug auf die Entstehung dieser Basis, zusammengesetzt: Entdecker: Blyth

Formel: $C_{36} H_{19} NO_{10}$.

				In 100 Theilen
36 At.	Kohlenstoff	2700	216	65,65
19 „	Wasserstoff	237,5	19	5,77
1 „	Stickstoff	175	14	4,26
10 „	Sauerstoff	1000	80	24,32
1 „	Narcogenin =	4112,5	329	100,00

Das Narcogenin, welches den Uebergang des Narcotins zu dem Cotarnin bildet, ist in einem nicht isolirbaren, sogleich näher zu beschreibenden Doppelsalze, dem Narcogenin-Platinchlorid, nebst Opiansäure, Hemipinsäure und Salpetersäure enthalten. Man erhält dasselbe, wenn man das Narcotin-Platinchlorid nur mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Platinchlorid erhitzt. Bei einem zu grossen Ueberschuss von Platinchlorid wird keine Spur von Narcogenin erzeugt, sondern es bildet sich bloss Cotarnin-Platinchlorid, Opiansäure und als weiteres Oxydationsproduct der letzteren Hemipinsäure. Will man aus diesem Platindoppelsalz das Narcogenin abscheiden, so entseht schon beim Erhitzen mit Ammoniak anfänglich blassere Färbung, dann vollkommene Zersetzung, das Narcogenin zerfällt dabei in Narcotin und Cotarnin, wobei durch Wasserzersetzung zugleich Platinchlorür und entweichende Kohlensäure gebildet werden.

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ At. Narcogenin} = & N_2\ C_{72}\ H_{38}\ O_{20} \\ 2 \text{ „ Sauerstoff} & \qquad\qquad\quad O_2 \\ \hline & N_2\ C_{72}\ C_{38}\ O_{22} \end{array}$$

(Sauerstoff aus dem Wasser, welches bei der Reduction von 2 Aeq. Platinchlorid zu Platinchlorür zersetzt wird) =

$$\begin{array}{lllll} 1 \text{ At. Narcotin} & N & C_{46} & H_{25} & O_{14} \\ 1 \text{ „ Cotarnin} & N & C_{25} & H_{13} & O_6 \\ 1 \text{ „ Kohlensäure} & & C & & O_2 \\ \hline & N_2 & C_{72} & H_{38} & O_{22} \end{array}$$

Das Narcotin bleibt hierbei auf dem Filter zurück, wenn man die dunkle Mutterlauge abfiltrirt, und das Cotarnin ist in dem ammoniakalischen Filtrat aufgelöst, welches letztere auch noch Ammoniumplatinchlorür, entstanden durch Wasserzerlegung aus dem Platinchlorid, enthält (Blyth).

Das Narcogenin-Platinchlorid schiesst in langen, hell orangefarbenen Nadeln an, welche sowohl durch Krystallgestalt als Farbe, namentlich aber durch ihr angegebenes Verhalten gegen Ammoniak von den entsprechenden Narcotin- und Cotarnin-Doppelsalzen, welche letztere durch Ammoniak keine Veränderung erleiden, ausser dass sie etwas dunklere Farbe annehmen, vollkommen unterscheidbar sind.

Zusammensetzung des Narcogenin-Platinchlorids nach Blyth:

$$N\,C_{36}\,H_{20}\,O_{10}\,Pt\,Cl_3 = C_{40,38}\,H_{3,73}\,Pt_{18,44}$$
$$C_{40,62}\,H_{4,11}\,Pt_{18,15}.$$

Blyth hält es nicht für unwahrscheinlich, dass das Platinchlorid auch auf andere Alkaloide in ähnlicher Weise einen zersetzenden Einfluss ausübt, nnd dass möglicher Weise diesem Umstande die Abweichungen beizumessen sind, welche nicht selten bei den Bestimmungen des Atomgewichtes aus dem Platindoppelsalze erhalten werden.

Opianin.

Beobachtet von Kugler und von demselben fälschlich für Narcotin gehalten, als eine neue Salzbasis erkannt von Hinterberger.

Der Name Opianin wegen der äusseren Aehnlichkeit mit Narcotin, welches früher bekanntlich Opian genannt wurde.

Vorkommen: Im ägyptischen Opium.

Formel: $C_{66}\,H_{36}\,N_2\,O_{21}$.

				In 100 Theilen
66 At.	Kohlenstoff	4950	396	63,06
36 „	Wasserstoff	450	36	5,73
2 „	Stickstoff	350	28	4,45
21 „	Sauerstoff	2100	168	27,76
1 „	Opianin	7850	628	100,00

(Hinterberger.)

Darstellung: Aegyptisches Opium wird mit Wasser ausgezogen, und die erhaltene Lösung durch Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag ist, nachdem er mit Wasser und Alkohol abgespült und getrocknet ist, in Alkohol zu lösen, und mit Thierkohle zu entfärben, man erhält hiebei Krystalle von Morphium, welche mit einer Menge dem Narcotin ähnlicher Krystalle untermischt sind. Beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol bleibt Morphium gelöst, und es schiessen die dem Narcotin ähnlichen Krystalle an, sie sind Opianin.

Das Opianin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden Nadeln an, welche nach Schabus dem orthotypen System

angehörig sind; wird es aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak gefällt, so erscheint es als ein zartes, weisses Pulver. Es ist geruchlos, stark und anhaltend bitter schmeckend, luftbeständig, bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bis zu 100°, es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, aus welchem es beim Erkalten wieder vollständig herauskrystallisirt, schwer löslich, selbst in siedendem Alkohol, und beim Erkalten ebenfalls vollständig auskrystallisirbar, die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch, und wird, ebenso wie die gelösten Salze, durch fixe und flüchtige Alkalien in Gestalt weisser Flocken gefällt. Conc. Schwefelsäure verändert das Opianin nicht, Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, die Lösung in einer mit Salpetersäure versetzten Schwefelsäure ist blutroth, und nach einiger Zeit lichtgelb.

Salzsaures Opianin gibt mit Platinchlorid und Quecksilbersublimat krystallinische Doppelsalze, das Opianin-Quecksilberchlorid besteht nach Hinterberger aus $C_{66} H_{36} N_2 O_{21} + H Cl + Hg Cl$.

Das Opianin wirkt nach Hinterberger narkotisch, dem Morphium ähnlich und ebenso energisch, wie Hinterberger vermittelst vergleichender Versuche an Thieren (Hauskatzen) nachgewiesen hat.

Papaverin.

Entdecker: Georg Merck.

Vorkommen: Im Opium.

Formel: $C_{40} H_{21} N O_8$.

				In 100 Theilen
40 At.	Kohlenstoff	3000	240	70,79
21 „	Wasserstoff	262,5	21	6,20
1 „	Stickstoff	175	14	4,13
8 „	Sauerstoff	800	64	18,88
1 „	Papaverin	= 4237,5	339	100,00

Darstellung: Merck fällt wässerige Auszüge des Opiums mit Natron, und behandelt den grösstentheils aus Morphium bestehenden Niederschlag mit Alkohol; die braune, auf diese Weise erhaltene Tinctur lässt beim Verdunsten einen dunklen Rückstand. Wird derselbe mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und filtrirt, so fällt Ammoniak aus diesem Auszuge eine braune, harzige, viel Papaverin enthaltende Masse. Diese harzige Masse wird weiter in Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit mit essigsaurem Kali versetzt, es schlägt sich bei der letzteren Procedur ein dunkler, harzartiger Körper nieder, aus welchem, nach vorhergegangenem Abwaschen mit Wasser, durch siedenden Aether das Papaverin ausgezogen werden kann, es krystallisirt beim Erkalten der ätherischen Lösung. Später ist diese Methode von Merck mehr vereinfacht worden, er zieht nämlich das

im Wasserbade getrocknete Harz mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol aus, und lässt die so erhaltene, schmierige, syrupähnliche Masse mehrere Tage hindurch einer Temperatur von 25° R. ausgesetzt, wobei dieselbe zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nachdem sie stark ausgepresst, durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Behandeln mit Thierkohle gereinigt ist, erhält man ein stark mit Narcotin verunreinigtes Papaverin. Es wird Behufs seiner Reinigung mit Salzsäure behandelt, und der Krystallisation überlassen, wobei man schwer lösliches, leicht krystallinisches, salzsaures Papaverin erhält, aus welchem beim Auswaschen mit kaltem Wasser alles Papaverin entfernt werden kann.

Das Papaverin krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in verworren-zusammengehäuften, spiessigen, weissen Krystallen, welche in Wasser unlöslich und in kaltem Alkohol oder Aether schwerlöslich sind, die Lösungen bläuen kaum geröthetes Lackmuspapier. Alkohol oder Aether lösen zwar in der Wärme grössere Mengen Papaverin, jedoch wird dasselbe beim Erkalten dieser Lösungen wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure theilt beim Uebergiessen dem Papaverin eine tiefblaue Färbung mit, characteristische Reaction! Beim Kochen des Papaverins mit mässig conc. Salpetersäure erstarrt das Ganze zu einer gelben Krystallmasse. Möglicher Weise entsteht diese Verbindung aus Papaverin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten wird. Das Papaverin hat entweder gar kein oder nur ein sehr schwaches Rotationsvermögen.

Das salzsaure Papaverin ($C_{40} H_{21} N O_8 + H Cl$), welches auf synthetischem Wege leicht erhalten werden kann, ist schwerlöslich in Wasser, und krystallisirt in geraden rhombischen Prismen. Eine Lösung desselben erzeugt mit Platinchlorid einen gelben, pulverförmigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag; dieses Doppelsalz entspricht nach Merck der Formel $C_{40} H_{21} N O_8, H Cl + Pt Cl_2$.

Salpetersaures Papaverin kann nicht durch directe Zusammensetzung dargestellt werden, indem es durch den geringsten Ueberschuss von Säure gelb gefärbt wird. Man fällt desshalb Behufs seiner Darstellung salzsaures Papaverin mit salpetersaurem Silberoxyd, und filtrirt von dem gefällten Hornsilber ab, beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt salpetersaures Papaverin. Formel desselben ist nach Merck: $C_{40} H_{21} N O_8 + N O_6 H$.

Bei länger fortgesetztem Kochen des Papaverins mit Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Wasser färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden braun, und es sondern sich braune, krystallinische Flocken ab. Sie lösen sich in Wasser, wie auch in Alkohol auf,

und werden aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure wieder ausgeschieden. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Bleihyperoxyd auf Papaverin erhält man ähnliche Resultate. Weitere Analysen, diesen Körper anbelangend, sind von Merck nicht veranstaltet worden, indem das Product nicht in der erforderlichen Reinheit dargestellt werden konnte. Auf den thierischen Organismus äussert das Papaverin nach Merck keine besondere Wirkung.

Das gleichfalls in dem Opium enthaltene, von Pelletier entdeckte, von Couërbe genauer untersuchte Meconin ist ein stickstofffreier, indifferenter Körper und demgemäss nicht in die Reihe der Alkaloide gehörig.

Chelidonin.

Der Name *Chelidonium* kommt von *χελιδων* oder *χελιδόνιον* Schwalbe, weil die Pflanze bei Ankunft der Schwalben blüht und beim Abgange derselben verwelkt (Plinius).

Formel: $C_{40}H_{20}N_3O_6$. In 100 Theilen:

40 At.	Kohlenstoff	3000	240	68,90
20 „	Wasserstoff	250	20	5,62
3 „	Stickstoff	525	42	11,97
6 „	Sauerstoff	600	48	13,51
1 „	Chelidonin =	4375	350	100,00

Die Krystalle enthalten 2 At. Wasser = 4,8%, welche bei 100° entweichen. Die Zusammensetzung des Chelidonins steht in einer sehr nahen Beziehung zu der des Narcotins, vorausgesetzt, dass man die ältere, von Liebig aufgestellte Formel des Narcotins beibehält. Bei gleicher Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome in beiden Alkaloiden ist ein Theil oder aller Sauerstoff des Narcotins in dem Chelidonin durch Stickstoff vertreten, doch blieben die Versuche, eine Base in die andere umzuwandeln, ohne Erfolg.

Das Chelidonin ist von Godefroy 1825 entdeckt, später von Polex, dann von Probst im reinen Zustande dargestellt und untersucht worden. Auch Reuling hat sich mit Untersuchungen über dieses Alkaloid beschäftigt, jedoch dasselbe nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten. Leo Meier bestritt fälschlich die Eigenthümlichkeit des Chelidonins. Es findet sich am reichlichsten in der Wurzel, ausserdem in den unreifen Samenkapseln, weniger im Kraut des *Chelidonium majus*, und zwar an eine eigenthümliche Säure, an die Chelidon- oder Schöllsäure und Aepfelsäure gebunden. Eine dritte, in dem Schöllkraut in kleinerer Menge vorkommende Säure ist nach Probst vielleicht Fumarsäure. Die Chelidonsäure weicht

nach Redtenbacher nicht viel von der Meconsäure ab, und ist, gleich dieser, eine dreibasische Säure.

Darstellung: Der bei der Bereitung des Chelerythrins (s. folgenden Art.) erhaltene, mit Aether digerirte Ammoniakniederschlag muss in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, und der Lösung doppelt so viel concentrirte Salzsäure zugesetzt werden. Es entsteht nach einiger Zeit ein körnig-krystallinischer, von der Flüssigkeit abzusondernder Niederschlag, welcher aus salzsaurem Chelidonin besteht. In der Flüssigkeit bleibt eine braune, verunreinigende Substanz gelöst. Das salzsaure Chelidonin ist zuerst mit kaltem Wasser abzuwaschen, und sodann mit verdünntem Ammoniak behufs der Entfernung der Salzsäure zu digeriren. Hierauf ist das noch wenig braun gefärbte Chelidonin abermals in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen, und die Lösung wiederum mit conc. Salzsäure zu vermischen. Der neu entstandene, fast weisse Niederschlag muss aufs Neue mit Ammoniak digerirt, dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Der Niederschlag ist endlich, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen ist, in starkem Alkohol zu lösen, und der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, es schiesst hiebei krystallinisches Chelidonin in farblosen Täfelchen ab. Ein Gleiches geschieht bei dem Verdunsten einer essigsauren Lösung des Chelidonins, auf letztere Weise erhält man namentlich schön ausgebildete Krystalle von Chelidonin. Die Flüssigkeiten, aus denen man durch conc. Salzsäure das Chelidonin gefällt hat, geben beim Niederschlagen mit Ammoniak, Behandeln des Niederschlages mit schwefelsäurehaltigem Wasser, abermaligem Fällen mit Ammoniak noch eine kleine Ausbeute von Chelidonin (Probst). Godefroy zieht Schöllkraut mit Alkohol von 36° bis zur Erschöpfung aus, entfernt den Alkohol durch Destillation, sondert das zurückbleibende Harz von der wässerigen Flüssigkeit ab, und fällt aus letzterer durch Ammoniak unreines Chelidonin; er stellte aus demselben einige, oberflächlich von ihm beschriebene Chelidoninsalze dar.

Das Chelidonin krystallisirt in farblosen, tafelförmigen, glasglänzenden Krystallen, nach Reuling in stark abfärbenden Rhomboëdern, ist geruchlos, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether, nach Reuling auch in ätherischen und fetten Oelen löslich, seine Lösungen zeigen einen starken, rein bitteren Geschmack, und reagiren alkalisch. Beim Erhitzen bis zu 130° schmilzt es zu einer farblosen, ölartigen, bei starker Hitze braun werdenden Flüssigkeit, entzündet sich später und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen, beim Schmelzen mit Kali entwickelt es viel Ammoniak. Die Chelidoninsalze sind nach

Reuling in farblosen, sternförmig zusammengehäuften Nadeln oder Prismen krystallisirbar, meistens in Wasser löslich, dagegen in absolutem Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich, sie zeigen saure Reaction, thierische Kohle entzieht ihnen Chelidonin, und Alkalien schlagen aus der wässerigen Losung voluminöses und käsiges, nach einiger Zeit körnig-krystallinisch werdendes Chelidonin nieder.

Salzsaures Chelidonin ($\overset{+}{Che}$ H Cl). Zu der Darstellung dieses Salzes löst man Chelidonin in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, verdampft, um die überschüssige Säure zu verjagen bis zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Aether, und löst sodann in heissem Wasser. Das Salz bildet nach dem Abdampfen zu Krusten vereinigte, feine Krystalle, schmeckt sehr bitter, und ist in 325 Theilen Wasser von 18^0 löslich. Ammoniak erzeugt in der Lösung einen weit bedeutenderen Niederschlag, als salpetersaures Silberoxyd, die Sättigungscapacität des Chelidonins ist demgemäss gering. Eine alkoholische Lösung des salzsauren Chelidonins wird, wenn sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt ist, auf Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron nach meinen eigenen Versuchen anfänglich nicht verändert, nach Verlauf einiger Tage jedoch weisslich krystallinisch gefällt.

Chelidonin-Platinchlorid. Die Lösung des Chelidonins in Chlorwasserstoff gibt beim Versetzen mit Chlorplatin ein schönes, gelbes, anfänglich flockiges, später körnig werdendes Doppelsalz, welches beim Waschen mit Wasser, sowie auch mit verdünnter Salpetersäure keine Zersetzung erleidet. Formel nach Will: $\overset{+}{Che}$ Cl H + Pt Cl_2. Will bediente sich dieses Doppelsalzes zur Anstellung der Elementaranalyse des Chelidonins.

Schwefelsaures Chelidonin wird, ähnlich dem salzsauren Salz, durch Lösen des Chelidonins in verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten, Wegnahme der überschüssigen Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung leicht in Krystallgehalt erhalten. Es trocknet an etwas warmer Luft meistens zu einer gummiähnlichen, brüchigen Masse ein. Die trockne Verbindung ist luftbeständig, schmilzt etwa bei 50—60°, wird dabei sehr klebrig, ohne jedoch hierbei weitere Zersetzung zu erleiden, und ist in Wasser, wie auch in Alkohol, leicht löslich.

Salpetersaures Chelidonin erhält man durch Verdunsten einer Lösung des Chelidonins in sehr verdünnter Salpetersäure leicht in schönen Krystallen; da es ein in Wasser schwer lösliches Salz ist, so lässt es sich gleichfalls leicht durch Zerlegung einer schwefelsauren oder phosphorsauren Lösung des Chelidonins mit verdünnter Salpetersäure darstellen. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Chelidonin leicht.

Phosphorsaures Chelidonin ist auf ähnliche Weise, wie das schwefelsaure Salz, darstellbar, besitzt jedoch grössere Krystallisationsfähigkeit, als das schwefelsaure Salz, ist gleichfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und vor der Zersetzung schmelzbar.

Essigsaures Chelidonin ist leicht durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Chelidonin und essigsaurem Baryt darstellbar, und bildet eine gummiartige Masse. Beim Verdampfen einer Lösung dieses Salzes in der Wärme entweicht Essigsäure, und man erhält Krystalle von Chelidonin. Nur bei einem Zusatz von Essigsäure ist das essigsaure Chelidonin in Wasser vollständig, und zwar sehr leicht löslich. Alkohol löst das essigsaure Chelidonin sehr leicht. Die Chelidoninsalze werden im gelösten Zustande durch Gerbsäure weiss, durch Jodtinctur kermesbraun gefällt. Die von **Reuling** und **Probst** über die Wirksamkeit des Chelidonins in physiologischer Beziehung angestellten Versuche sind übereinstimmend, es scheint nach Beiden keine giftige Wirkung zu besitzen. 6 Gran des schwefelsauren Salzes im gelösten Zustande einem Kaninchen eingegeben, brachten durchaus keine bemerkenswerthen Symptome hervor.

Chelerythrin.

Synonyme: Sanguinarin, Pyrrhopin.

Der Name Chelerythrin aus *Chelidonium* und ἐρυθρος (roth) wegen der rothen Farbe der Chelerythrinsalze zusammengesetzt.

Formel: $C_{37} H_{16} N O_8$.

				In 100 Theilen:
37 At.	Kohlenstoff	2775	222	70,62
16 „	Wasserstoff	200	16	4,78
1 „	Stickstoff	175	14	4,45
8 „	Sauerstoff	800	48	20,15
1 „	Chelerythrin =	3950	300	100,00

Schiele verwandte zu der hier angegebenen Analyse Chelerythrin, welches aus *Sanguinaria canadensis* dargestellt war.

Der Entdecker des Chelerythrins ist **Probst**, er fand dasselbe im gelben Milchsaft des *Chelidonium majus*, vorzugsweise in der Wurzel und den unreifen Früchten, weniger in den Blättern der genannten Pflanze, dessgleichen in der Wurzel, aber nicht im Kraute von *Glaucium luteum*. **Dana**, welcher die Wurzel des *Sanguinaria canadensis* untersuchte, fand in derselben eine organische Base, welche er für eigenthümlich hielt und Sanguinarin nannte. **Schiele** und **Probst** bewiesen die Identität dieses sogenannten Sanguinarins mit dem Chelerythrin. **Polex** stellte zu gleicher Zeit mit **Probst**

aus der Wurzel des *Chelidonium majus* Chelerythrin dar, und nannte dasselbe Pyrrhopin.

Zur Darstellung des Chelerythrins können die Wurzeln von *Chelidonium majus*, *Glaucium luteum* oder *Sanguinaria canadensis* verwandt werden. Probst zieht frische oder getrocknete Wurzeln von *Chelidonium majus* mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdampft den Auszug und versetzt mit Ammoniak. Mit kohlensauren Alkalien zu fällen ist unpraktisch, da sich der Niederschlag nicht absetzt. Der entstandene braune Niederschlag wird ausgewaschen, zwischen Fliesspapier möglichst schwach gepresst, und im noch feuchten Zustande mit schwefelsaurem Wasser ausgezogen. Aus der mit Wasser versetzten, alkoholischen Lösung wird bei gelinder Wärme der Alkohol verdunstet, und der wässerige Rückstand mit Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene, bei gelindester Wärme zwischen Fliesspapier so rasch als möglich getrocknete Niederschlag muss zerrieben, und nun mit Aether, in welchem das Chelerythrin vorzugsweise löslich ist, behandelt werden. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine grünliche, klebrige, terpenthinartige Masse zurück, bei dem Behandeln derselben mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser erhält man eine harzige Substanz ungelöst im Rückstande. Die tiefrothe Lösung muss hierauf weiter bis zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Aether ausgewaschen werden, bei welchem Prozesse salzsaures Chelerythrin, gemengt mit etwas salzsaurem Chelidonin, zurückbleibt. Bei dem Ausziehen dieses Gemenges mit ein wenig Wasser löst sich das salzsaure Chelerythrin auf, und es bleibt meistens eine kleine Quantität salzsauren Chelidonins zurück. Durch wiederholtes Abdampfen und Lösen in einer geringen Menge Wasser lässt sich das salzsaure Chelerythrin in einem vollkommen chelidoninfreien Zustande erhalten, und seine vollkommen reine Lösung ist, wie oben angegeben, mit Ammoniak zu fällen. Der Niederschlag von Chelerythrin ist nach dem Aussüssen zu trocknen, mit Aether zu behandeln, und durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man endlich vollkommen reines Chelerythrin. Der Saft der Blätter des *Chelidonium majus* liefert bei dieser Behandlung nach Probst nur sehr wenig Chelerythrin. Auch aus der ein- oder zweijährigen Wurzel des *Glaucium luteum* erhielt Probst Chelerythrin. Es ist auffallend, dass die Schärfe der Blätter dieser Pflanze Glaucin, die Schärfe der Wurzel aber Chelerythrin ist.

Die getrocknete und pulverisirte Wurzel der *Sanguinaria canadensis* wird mit Aether erschöpft, und in diese Auszüge nach dem Filtriren ein Strom von Chlorwasserstoffgas geleitet. Das ausgeschiedene unreine salzsaure Chelerythrin wird abfiltrirt, nach dem Trocknen bei gelinder Wärme in siedendem Wasser gelöst, und die

kochende Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Der so entstandene Niederschlag ist auf dem Filter auszuwaschen, nach dem Trocknen in Aether zu lösen, die ätherische Lösung durch frisch geglühte Blutkohle zu entfärben, und die filtrirte, wasserhelle Lösung abermals mit salzsaurem Gas zu sättigen. Das reine salzsaure Chelerythrin bildet einen prächtig scharlachrothen Niederschlag, welcher wiederum in siedendem Wasser zu lösen ist. Aus der Lösung schlägt man das Chelerythrin, wie oben angegeben, durch Ammoniak nieder (Schiel nach einer Angabe von Probst).

Dahna fällt zu der Darstellung seines Sanguinarins alkoholische Auszüge der Wurzel der *Sanguinaria canadensis* mit Wasser und Ammoniak, und reinigt den entstandenen Niederschlag nach Abwaschen, Kochen mit Wasser und thierischer Kohle durch Lösen in Alkohol und Verdunsten, wobei er sein Präparat als eine perlgraue Masse erhielt.

Das Chelerythrin bildet weisse oder schwachgelb gefärbte, bisweilen fleischfarbene Flocken, welche, wenn sie in sehr gelinder Wärme getrocknet sind, als zusammenhängendes, gelbes Pulver erscheinen, in Pulverform erregt es heftiges Niesen und Schnupfen, es ist in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung bildet es eine terpenthinartige, lange klebrig bleibende Masse, welche nach und nach zu einem glänzenden, zerreiblichen Körper erstarrt, aus einer Lösung in absolutem Alkohol schiesst es beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, warzigen Krystallgruppen an. Das Schiel'sche Sanguinarin soll geschmacklos sein, dagegen Probst seinem Chelerythrin in der geistigen Lösung brennend scharfen Geschmack und schwachgelbe Farbe zuschreibt. Bei 65° erweicht es, ähnlich einem Harz, und schmilzt sodann zu einer ölartigen Flüssigkeit, noch stärker erhitzt, brennt es ohne Rückstand ab, durch Salpetersäure wird es zersetzt (Schiel). Seine Lösungen reagiren nach den meisten Angaben nicht alkalisch, nur Schiel will eine deutliche Reaction der alkoholischen Lösung wahrgenommen haben. Das Chelerythrin nimmt augenblicklich, sobald es mit sauren Dämpfen in Berührung kommt, blutrothe Farbe an, beim Uebergiessen mit Säuren färbt es sich prächtig carminroth. Es neutralisirt dieselben vollkommen, und bildet mit ihnen rothe, grösstentheils in Wasser mit gleicher Farbe lösliche Salze von einem brennend scharfen, nach Schiel intensiv bitterem Geschmack. Gallustinktur fällt die Chelerythrinsalze gelbroth, und in Weingeist ist dieser Niederschlag löslich. Platinchlorid fällt aus denselben ein orangerothes Doppelsalz (Schiel).

Chlorwasserstoffsaures Chelerythrin. Man löst zur Darstellung dieses Salzes Chelerythrin in verdünnter Salzsäure, verdunstet die

Lösung, entfernt die überschüssige Säure durch Erhitzen, mischt den Rückstand mit Aether, und löst hierauf in absolutem Alkohol. Bei dem freiwilligen Verdunsten letzterer Lösung erhält man das Salz krystallinisch. Es bildet ein rothes, in Wasser und Weingeist lösliches, dagegen in Aether unlösliches Salz. Die wässerige Lösung dieses Salzes gibt, wenn sie mit viel concentrirter Salzsäure versetzt wird, einen rothen Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser nach dem partiellen Abwaschen der Säure wiederum löst.

Schwefelsaures Chelerythrin ist gleichfalls durch directe Verbindung darstellbar, man erhält es beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung nur schwierig in Krystallgestalt. Es bildet ein luftbeständiges, in Wasser und Alkohol mit Leichtigkeit lösliches, schwerer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether lösliches, beim Erhitzen vor der Zersetzung wachsartig schmelzendes Salz.

Phosphorsaures Chelerythrin ist wie das schwefelsaure Salz darstellbar, und etwas leichter als dasselbe krystallisirbar. Es ist luftbeständig, leicht in Wasser, sowie in wasserhaltigem Alkohol, dagegen schwer in wasserfreiem Alkohol und gar nicht in Aether löslich, seine wässerige Lösung ist lange, ohne Zersetzung zu erleiden, haltbar.

Essigsaures Chelerythrin ist ein in Wasser, wie in Alkohol, sehr leicht lösliches Salz, welches nach dem Verdampfen seiner Lösungen bis zur Trockne wiederum vollständig in Wasser löslich ist.

Chelidonsaures Chelerythrin ist im *Chelidonium majus* enthalten, und ein ebenfalls in Wasser und Alkohol lösliches Salz.

Die Chelerythrinsalze äussern schon in geringer Gabe narkotische Wirkungen (Probst).

Das Chelidoxanthin, ein gleichfalls im *Chelidonium majus* enthaltener Körper, ist ein indifferenter, krystallinischer, gelber Bitterstoff.

Glaucin.

Name von Glaucium, letzteres von γλαυκος (blaugrün, graugrün) in Bezug auf das Aussehen der ganzen Pflanze.

Entdeckt von Probst, und findet sich nach dessen Angabe in dem einjährigen Kraute des *Glaucium luteum*, und zwar an Glauciumsäure? (Fumarsäure) gebunden.

Zusammensetzung unbekannt.

Die Darstellung desselben aus der Wurzel, wie aus dem Kraute der zweijährigen genannten Pflanze wollte nicht glücken. Man versetzt, um diese organische Basis darzustellen, den ausgepressten Saft des einjährigen Krautes, nachdem letzteres vor dem Auspressen von der Wurzel und den Blumen befreit ist, mit Ammoniak, und entfernt den

entstandenen Niederschlag von der klaren Lösung. Letztere wird durch Verdampfen ein wenig in die Enge gebracht, mit etwas Salpetersäure angesäuert, und mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit sondert sich fumarsaures Bleioxyd ab, und nach dem Abfiltriren desselben ist die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von dem übrigen Bleigehalt zu befreien. Weiter ist die Lösung nach dem Neutralisiren mit einer Abkochung von Eichenrinde zu versetzen, bei welcher Procedur eichengerbsaures Glaucin gefällt wird. Letzteres ist nach dem Abwaschen zu pressen und noch feucht mit Kalkhydrat und Alkohol bei ganz mässiger Wärme zu digeriren. Durch den geistigen Auszug muss man demnächst, um den Kalk zu entfernen, kohlensaures Gas leiten. Der Weingeist muss hierauf abdestillirt, der Rückstand weiter mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, und endlich in siedendem Wasser gelöst werden. Bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung erhält man Glaucin in perlmutterartig glänzenden, schuppigen Krystallen.

Die ursprüngliche, jedoch nicht praktische Methode, indem die Schwefelsäure zersetzend auf das Glaucin einzuwirken scheint, ist folgende: Man presst die frischen Blätter und Stengel der einjährigen Pflanze, unter Zusatz von etwas Essigsäure auf, lässt den ausgepressten Saft zur Ausscheidung des Chlorophylls u. s. w. einmal aufwallen, und fällt mit Ammoniak. Der erhaltene starke Niederschlag, welcher aus Glaucin, phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak, humusartiger Säure und einem braunen basischen Stoffe nebst etwas harzartiger Materie besteht, wird nach dem Filtriren durch grobes Fliesspapier in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei Gyps und braune humusartige Säure abgeschieden werden. Zu der abfiltrirten, schwefelsauren Lösung wird ein gleiches Volumen Weingeist und sodann überschüssiges Ammoniak gesetzt, wodurch weitere phosphorsaure Kalk- und Magnesiasalze und die braune basische Substanz niedergeschlagen werden. Hierauf wird das Filtrat wieder mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, der concentrirte wässerige Rückstand von einer ausgeschiedenen, braunen, harzigen Substanz abfiltrirt, und die Lösung mit einer Glaubersalzlösung gesättigt, letzteres geschieht, um die Löslichkeit des Glaucins zu verringern. Weiter fällt man aus der Lösung das Glaucin durch Ammoniak, vermischt dasselbe mit einer Lösung von Glaubersalz, löst in Aether, verdunstet die Lösung bis zur Trockne, löst den Rückstand wieder in heissem Wasser und lässt krystallisiren (Probst).

Das Glaucin ist nicht flüchtig, und krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in weissen Rinden, welche aus kleinen, schuppigen

Krystallchen von reinem Perlmutterglanze bestehen. Aus seiner Lösung in Aether sondert es sich als terpenthinartig klebrige, anfänglich beinahe ölartig flüssige Masse ab, welche jedoch bei längerem Stehen oder auch nach dem Erwärmen mit wenig Wasser harzartig, weiss, wie Pech in lange, seidenglänzende Faden ziehbar und zuletzt brüchig wird. Durch Ammoniak aus seiner Lösung in Säuren gefällt, ist es gleichfalls weich, käseartig, ballt sich harzähnlich zusammen, wird später dunkler und brüchig, und sieht in diesem Zustande dem Jalappaharz in Masse täuschend ähnlich. Das Glaucin besitzt einen bitteren, sehr scharfen Geschmack, schmilzt schon unter dem Siedpunkte des Wassers zu einer ölartigen Flüssigkeit, wird später ohne vorhergehende Sublimation zersetzt, ist in Wasser, vorzugsweise heissem, ziemlich leicht und sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, es bläut geröthetes Lackmuspapier, und bedeckt sich an der Luft, namentlich wenn es den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, mit einem rothen Hauche. Bei dem Uebergiessen des reinen Glaucins mit concentrirter, überschüssiger Schwefelsäure und Erhitzen in einem offenen Gefässe, wird es, ohne dass sich bei diesem Prozesse schweflige Säure entbindet und Verkohlung eintritt, mit grünlich indigblauer Farbe gelöst. Beim Verdünnen dieser blauen Lösung, welche in verschlossenen Glasröhren ihre Farbe beibehält, mit Wasser, nimmt die Flüssigkeit dunkel pfirsischblüthrothe Farbe an, und Ammoniak fällt aus derselben einen indigblauen Niederschlag. Dieser blaue Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, wird von Weingeist mit blauer, von Säuren mit rother Farbe aufgenommen, und durch Basen unverändert aus diesen Lösungen gefällt. Thierkohle nimmt daraus das Glaucin auf, und es kann nur schwierig durch Weingeist ausgezogen werden, aus diesem Grunde kann Thierkohle nicht zur Reinigung des Glaucins verwandt werden. Concentrirte Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, wie die Schwefelsäure, auf das Glaucin, nur etwas weniger energisch, und man bemerkt hierbei grüne Stellen. Concentrirte Salpetersäure bewirkt raschere Zersetzung.

Das Glaucin bildet mit den Säuren neutrale, weisse Salze, welche brennend scharf schmecken, und durch Gallustinctur aus ihren Lösungen niedergeschlagen werden.

Schwefelsaures Glaucin, durch direkte Verbindung darstellbar, schiesst aus der wässerigen Lösung bei freiwilliger Verdunstung in weissen Nadeln an, schmeckt, wie die Glaucinsalze überhaupt, brennend und scharf, ist in Wasser und Alkohol leicht, dagegen in Aether nicht löslich.

Salzsaures Glaucin erhält man durch Lösen von Glaucin in verdünnter Salzsäure, die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten

butterartig, und zeigt unter der Loupe betrachtet, die Gestalt feiner Nägelchen. Bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung bildet es Salzkrusten, welche sich an den Glaswänden weit hinaufziehen, und aus lauter Nadeln zusammengesetzt sind, bisweilen nimmt man recht hübsche, freistehende Krystallgrüppchen wahr. An den äussersten Rändern nimmt dieses Salz eine rothe, sich immer weiter verbreitende, nach und nach bläuliche Färbung an. Wenn unreines Glaucin zu der Darstellung dieses Salzes oder der Glaucinsalze überhaupt genommen wird, so hat die Lösung in den Säuren eine schmutzig rothe Farbe. Es ist für diesen Fall am besten, durch Ammoniak das Glaucin niederzuschlagen, und den Niederschlag nach dem Trocknen in Aether zu lösen, hierbei löst sich Glaucin, und der verunreinigende rothe Körper bleibt zurück. In Aether ist das salzsaure Glaucin unlöslich, dagegen in Wasser, wie in Weingeist, leicht löslich. Ein Gleiches gilt in Beziehung auf den genannten rothen Körper von der Darstellung des schwefelsauren Salzes.

Phosphorsaures Glaucin ist ein ebenfalls durch direkte Verbindung darstellbares, leicht krystallisirbares Salz.

Glaucopicrin.

Name aus Glaucium und πικρος (bitter) zusammengesetzt.

Es ist gleichfalls von Probst entdeckt, und findet sich in der Wurzel des *Glaucium luteum*.

Zusammensetzung unbekannt.

Darstellung: Essigsaure Wurzelauszüge werden mit Ammoniak gefällt, mit Essigsäure neutralisirt, und sodann mit einer Abkochung von Eichenrinde niedergeschlagen. Man lässt den Niederschlag absetzen, trennt ihn von der Flüssigkeit, wäscht ihn aus, bringt ihn auf ein Filter, lässt das Wasser grösstentheils ablaufen, rührt ihn hierauf mit Kalkhydrat und Alkohol an, und setzt ihn einer ganz gelinden Digestionswärme aus; durch die filtrirte Flüssigkeit leitet man, um den Kalk zu entfernen, so lange kohlensaures Gas, als noch ein Niederschlag entsteht, dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand filtrirt, und im Wasserbade das wässerige Filtrat verdunstet. Der Rückstand wird hierauf mit Aether bis zur Erschöpfung behandelt, und diese ätherische Lösung verdunstet, dann wird der Rückstand abermals mit einer ganz geringen Menge Aether extrahirt, bei welcher Procedur unreines Glaucopicrin gelöst wird, und reineres schwerlösliches Glaucopicrin zurückbleibt. Das ungelöst gebliebene muss endlich in siedendem Wasser gelöst werden, und bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung bleibt unreines Glaucopicrin in durchsichtigen, weissen, körnigen Krystallblättchen zu-

rück. Das von dem Aether ausgezogene Glaucopicrin ist gefärbt, und kann durch Verdunstenlassen des Aethers, Lösen in Wasser und Essigsäure, Versetzen mit Bleiessig, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des dem Schwefelblei beigemengten Alkaloids durch vielmaliges Kochen mit essigsaurem Wasser, Vermischen dieser Lösung mit der sauren, über dem Schwefelblei stehenden Flüssigkeit, Sättigen mit Glaubersalz, Fällen mit Ammoniak, Lösen in Aether und Verdunsten dieser ätherischen Lösung auf schwierige Weise rein erhalten werden.

Das Glaucopicrin schiesst aus einer Lösung in Aether, von welchem es überhaupt etwas schwer aufgenommen wird, in blendend weissen, körnigen, luftbeständigen, bitter schmeckenden Krystallen an, in Weingeist ist es leichter, als in Aether löslich. Auch von kaltem, leichter jedoch von siedendem Wasser wird es aufgenommen, und auf der Oberfläche der concentrirten wässerigen Lösung bildet sich beim Erkalten eine gummige, bald krystallinisch niederfallende Haut, und seine Lösungen zeigen alkalische Reaction. Thierische Kohle fällt die wässerigen, wie auch die sauren Lösungen des Glaucopicrins, und kann demgemäss nicht zur Reinigung desselben angewandt werden. Beim Erwärmen des Glaucopicrins oder seiner Salze mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich, ohne Entwickelung von schwefliger Säure, schön dunkelgrasgrün, und bildet zuletzt, wenn der Versuch lange genug fortgesetzt wird, eine zähe, grüne, dem Cautchouc ähnliche, weder in Wasser und Säuren, noch in Ammoniak lösliche Masse. Dieselbe Veränderung erleidet das Glaucopicrin schon beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade, nur tritt dieselbe etwas langsamer ein. Mit den Säuren bildet das Glaucopicrin neutrale, weisse Salze, welche durch einen ausserordentlich bitteren, stark eckelerregenden Geschmack ausgezeichnet sind.

Salzsaures Glaucopicrin wird durch Lösen des Alkaloids in Chlorwasserstoff, Abdampfen, Ausziehen mit Aether, welcher einen beigemengten, braunen Körper entfernt, und Lösen in Wasser dargestellt. Bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung erhält man luftbeständige, durchsichtige, glasglänzende Krystalle, welche theils büschelförmig vereinigte, mit der breiten Fläche aufeinander liegende Säulen, theils rhombische, an den Kanten doppelt zugeschärfte Tafeln bilden.

Schwefelsaures und phosphorsaures Glaucopicrin erhält man durch Lösen des Glaucopicrins in den betreffenden sehr verdünnten wässerigen Säuren bis zum Sättigungspunkte. Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösungen schiessen Krystalle an.

III. Unterabtheilung der Abtheilung IV.

In den Solaneen vorkommende Basen.

Atropin.

Name von Atropa, letzteres vom Namen der Parze *Ατροπος* entnommen, wegen der tödtlichen Wirkung der Pflanze.

Formel nach Liebig und Planta: $C_{34}H_{23}NO_6$.

				In 100 Theilen:
34 At.	Kohlenstoff	2550	204	70,93
23 „	Wasserstoff	287,5	23	7,83
1 „	Stickstoff	175,0	14	4,84
6 „	Sauerstoff	600,0	48	16,40
1 At.	Atropin =	3612,5	289	100,00

Das Atropin findet sich in allen Theilen der *Atropa Belladonna*, vielleicht auch in anderen Arten der Gattung Atropa, und ist 1833 beinahe zu gleicher Zeit einerseits von Geiger und Hesse, sowie andererseits von Mein entdeckt worden. Die Atropasäure, an welche es nach Richter gebunden vorkommen soll, ist ein Körper von hypothetischer Beschaffenheit.

Darstellung: Frisch getrocknete und pulverisirte Belladonnawurzel von zwei- bis dreijährigen Pflanzen wird mit starkem Alkohol von 90°, am besten in der Real'schen Presse erschöpft. Die geistigen Auszüge werden mit $^1/_{24}$ oder auch etwas mehr des Gewichts der in Arbeit genommenen Wurzeln Kalkhydrat versetzt, und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden der Ruhe überlassen. Sodann wird filtrirt, und das Filtrat, welches sowohl wegen seines Gehaltes an Atropin, als auch wegen einer sehr geringen Menge gelösten Kalkhydrats alkalisch reagirt, mit einer geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Nach abermaligem Filtriren der Flüssigkeit wird von derselben etwas über die Hälfte des Alkohols abgezogen, das Zurückbleibende mit ein wenig Wasser, etwa $^1/_3$ der in Arbeit genommenen Wurzeln, versetzt, noch etwas Alkohol durch Destillation entfernt, und der Rest desselben in einer weiten, offenen Schale bei möglichst geringer Wärme und so schnell als möglich verdunstet. Sodann wird wieder filtrirt, und das Verdunsten bei möglichst geringer Wärme so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit etwa noch $^1/_{12}$ der in Arbeit genommenen Wurzel beträgt. Zu der erkalteten Flüssigkeit setzt man hierauf vorsichtig und tropfenweise unter stetem Umrühren so lange eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, als noch eine schmutzig graubraune Trübung hervorgebracht wird, wobei jedoch eine alkalische Reaction der Flüssigkeit zu vermeiden ist. Es wird hierauf nach einigen Stunden abermals filtrirt,

und zu dem Filtrat wiederum so lange eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali gefügt, als noch Trübung entsteht. Nach Verlauf von 12 — 24 Stunden muss das ausgeschiedene, unreine Atropin abfiltrirt, zwischen vielfach gelegtem Druckpapier gepresst und getrocknet, hierauf nach dem Pulvern abermals mit Wasser angerührt, und, so wie oben beschrieben, ausgepresst werden. Es ist wiederum zu trocknen, und in seinem fünffachen Gewichte starken Weingeists zu lösen. Die helle, filtrirte Lösung desselben ist mit einer geringen Menge Blutkohle so lange tüchtig zu schütteln, bis nach Verlauf von etwa einigen Stunden vollständige Entfärbung eingetreten ist, sodann ist der Weingeist zum grössten Theile durch Destillation zu entfernen, und endlich der Rückstand in ganz gelinder Wärme zu verdunsten, es schiesst hiebei zuletzt Atropin an. Diese von Mein zuerst vorgeschlagene, später von Geiger verbesserte Methode ist die einfachste und beste. Sie liefert aus 12 Unzen Wurzeln nicht vollkommen 20 Gran reines Atropin.

Dessgleichen kann, wenn der Weingeist zur Hälfte abdestillirt ist, der Rückstand nach und nach mit soviel Wasser (etwa 3 — 4 Theilen) versetzt werden, bis die Flüssigkeit stark milchig geworden ist. Sodann wird zuerst bis zum Kochen erhitzt, bei welcher Procedur sich Alles wiederum lösen muss, hierauf lässt man langsam erkalten, nach etwa 24 Stunden sondert sich krystallinisches Atropin ab. Auf diese Weise hat man jedoch einigen Verlust. Tritt keine Trübung der Flüssigkeit und nach Verlauf von einigen Stunden gar keine oder nur geringe Absonderung von Atropin ein, so muss alsbald mit Schwefelsäure neutralisirt, verdampft, mit kohlensaurem Kali das schwefelsaure Atropin zerlegt, und überhaupt weiter, wie oben angegeben, verfahren werden. Auch kann man, wenn man will, die gereinigte geistige Lösung des Atropins mit dem Sechsfachen ihres Volumens kaltem Wasser versetzen, wobei gleichfalls eine sehr milchige Flüssigkeit entsteht, und, wie oben angegeben, weiter vorschreiten. In den alkalischen Mutterlaugen, Waschwassern des Filters, der Kohle u. s. w. bleibt stets etwas Atropin zurück, zur Gewinnung dieses Stoffes sind diese Flüssigkeiten, so lange als noch etwas aufgenommen wird, mehrmals mit Aether zu schütteln, und der Aether durch Destillation zu entfernen. Das erhaltene Atropin ist gleichfalls an Schwefelsäure zu binden, und mit kohlensaurem Kali zu zerlegen. Das Weitere dieses Verfahrens ist bekannt. Zwei Regeln sind bei der Darstellung des Atropins sorgfältig zu berücksichtigen, erstens, die Arbeiten möglichst zu beschleunigen, weil namentlich das durch kohlensaure Kali gefällte Atropin bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit wiederum gelöst

wird, und zweitens ist die Anwendung allzugrosser Wärme sorgfältig zu vermeiden, indem sowohl das Atropin, als auch seine Salze, namentlich im unreinen Zustande und in wässerigen Lösungen, in der Wärme ausserordentlich leicht zersetzbar sind.

Auf gleiche Weise kann auch aus den Blättern der Belladonna Atropin dargestellt werden. Folgende Methode ist zur Darstellung des Atropins aus den Blättern gleichfalls anwendbar. Man zieht dieselben mit Wasser aus, verdampft diesen Auszug bei möglichst gelinder Wärme zur Dicke eines Extracts, löst den Rückstand in Wasser und setzt davon so lange hinzu, als noch eine Trübung entsteht. Dann wird filtrirt, das Filtrat bis zur Dicke eines dünnen Syrups verdampft, mit $^1/_4$ mit Wasser zu Milch abgeriebenen Kalkhydrat versetzt, und dieses Gemenge einige Stunden hindurch kalt, wobei bisweilen tüchtig umgeschüttelt werden muss, der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Sodann setzt man 2 Th. Alkohol zu einem Th. des Extracts, schüttelt tüchtig, und versetzt das Gemenge mit einem Theil Aether, giesst diese ätherisch-weingeistige Lösung von dem Coagulum ab, presst dieses, mischt es noch mit Aetherweingeist, versetzt den Auszug weiter mit einem Theil Aether, und sondert die dunkelbraun gefärbte wässerige Flüssigkeit ab. Die geistig-ätherische Flüssigkeit ist sodann mit Schwefelsäure zu sättigen, zu filtriren, und der Aetherweingeist bei gelindester Wärme zum grössten Theile abzudestilliren. Weiter ist der Rückstand mit Wasser zu versetzen, der Rest des Alkohols durch Verdampfen in offenen Gefässen bei so geringer Wärme, als nur irgend möglich, zu entfernen, der aufs neue filtrirte Rückstand noch weiter, wie oben angegeben, zu verdampfen, vorsichtig mit kohlensaurem Kali zu neutralisiren, zu filtriren, und endlich das Atropin durch überschüssiges kohlensaures Kali zu fällen. Die weitere Reinigung des Alkaloids geschieht, wie oben angegeben. Die Fällung des schwefelsauren Atropins kann auch mit ätzenden Alkalien gefällt, und die Flüssigkeit mit Kochsalz oder zerfallenem Glaubersalz versetzt werden, bei welcher Procedur der Rest des Atropins niedergeschlagen wird. Weiter muss, wie mehrfach angegeben, verfahren werden, doch erleidet man bei der Ausführung dieser Methode leicht Verlust.

Das Atropin ist in der *Belladonna* an Säuren gebunden vorhanden, und zwar findet sich das Atropinsalz am reinsten und am freiesten von fremden anderen Bestandtheilen in der Wurzel der Pflanze. Durch Alkohol wird das Atropinsalz ausgezogen, Aetzkalk zerlegt dasselbe, und scheidet ausser den organischen Säuren noch andere färbende und extractive Theile, bei dem Kraute auch noch Chlorophyll und Fettsäuren aus, welche theilweise mit dem Kalk in

Alkohol nicht lösliche Verbindungen eingehen. Bei dem Zusatze des Aethers wird noch mehr von dem färbenden Stoffe, welcher überhaupt in dem Kraute in noch grösserer Menge vorhanden ist, ausgeschieden. Schwefelsäure wird zugesetzt, weil das freie Atropin, besonders bei der Gegenwart von ätzenden Alkalien, in der Wärme ausserordentlich leicht Zersetzung erleidet, auch werden durch dieselbe noch Gyps und färbende Theile niedergeschlagen. Der Zusatz einer kleinen Menge von kohlensaurem Kali anfänglich ist zur Absonderung eines färbenden harzähnlichen Körpers erforderlich, dieser Körper ertheilt der geistigen Lösung die Eigenschaft, blau zu schillern, wird wahrscheinlich aus zerlegtem Atropin gebildet, und ist der Krystallisation des Alkaloids hinderlich. Es bedarf eines beträchtlichen Ueberschusses einer conc. Lösung von kohlensaurem Kali, um das Atropin so rasch als möglich in fester Form niederzuschlagen, denn bei längerem Berühren desselben mit der Flüssigkeit verschwindet es wiederum. Aehnlich, wie das kohlensaure Kali, wirken einige andere, leicht lösliche Salze, namentlich Chlornatrium und schwefelsaures Natron. Die Lösung des Atropins in Alkohol muss sich bei dem Versetzen mit einer entsprechenden Quantität Wasser augenblicklich stark milchig trüben, denn nur dann wird die grösste Menge des Alkaloids krystallinisch ausgeschieden, bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, so erzeugen sich später nur wenige oder kleine Krystalle, welche, wenn sie längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, wiederum verschwinden, indem das Atropin in einen veränderten, in Wasser löslichen Zustand übergeht. Aus eben diesem Grunde erhält man auch bei dem Verdampfen der Mutterlauge kein krystallinisches Atropin, es muss demgemäss rasch an Säuren gebunden oder mit Aether ausgezogen werden.

Die von Richter vorgeschlagene Methode zur Darstellung des Atropins beruht dem Wesentlichen nach auf Folgendem: Wässerige Auszüge der Belladonnawurzel werden bis zu 16—24° R. erwärmt, in ein hölzernes Gefäss gebracht, und, um den Zuckergehalt der Wurzel durch geistige Gährung zu zerstören, mit einer entsprechenden Quantität guter Bierhefe versetzt. Die geistige Gährung ist etwa in einem Zeitraum von 3 Tagen vollendet, es muss sodann filtrirt, und das Filtrat bis zum Kochen erhitzt werden, damit Gerinnung der Hefe und eines eiweissartigen Stoffes erfolgt. Nach abermaligem Filtriren und Verdampfen, wie es bei der Darstellung der narcotischen Extracte geschieht, wird mit Ammoniak versetzt, und mit höchst rectificirtem Weingeist einer 24stündigen Digestion unterworfen. Aus dem geistigen Auszug, welcher nach Richter das Atropin mit seiner eigenthümlichen Säure und mehreren anderen

Körpern enthält, entfernt man den Alkohol durch Destillation, und bringt den Rückstand im Wasserbade abermals zur Extract-Consistenz. Das Extract ist wiederum mit Aetzammoniakflüssigkeit und Alkohol zu versetzen, durch Schütteln das Ganze zu vereinigen, und eben soviel Aether, als man Weingeist genommen, zuzusetzen, und wieder tüchtig zu schütteln. Nachdem sich eine extractartige Materie (Pseudotoxin???) am Boden ausgeschieden, wird die fast wasserklare ätherisch-geistige Tinctur im Wasserbade abgezogen, und der zur Syrups-Consistenz gebrachte Rückstand mit Aetzammoniak gefällt, es scheidet sich Atropin als gelblichbrauner Niederschlag ab, und in der ammoniakalischen Flüssigkeit ist angeblich die Atropasäure enthalten. Das Atropin wird durch Binden an Schwefelsäure, Behandeln mit Blutkohle und abermaliges Zersetzen mit Ammoniak in vollkommen weissem Zustande erhalten.

Das Atropin krystallisirt aus einer heissen, conc. wässerigen oder alkoholischen Lösung in weissen, durchsichtigen, büschelförmig-vereinigten Säulen von einem Seidenglanze, beim Anschiessen aus einer wässerig-geistigen Lösung wird es theilweise in sehr zarten, weissen, ausserordentlich locker zusammengehäuften Nadeln, etwa wie das schwefelsaure Chinin, erhalten. Wird eine geistige Lösung langsam verdunstet, so erscheint es häufig als eine durchsichtige, farblose, glasähnliche Masse. Es hat im reinen Zustande keinen Geruch, dagegen ist es im unreinen Zustande, ähnlich dem unreinen Hyoscyamin oder Daturin, äusserst widerlich riechend, und besitzt einen äusserst unangenehmen, bitteren Geschmack mit einem später absonderlich kratzenden, scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Im unreinen Zustande ist das Atropin gelblichbräunlich gefärbt, und kann nicht krystallinisch erhalten werden. Es bewirkt eine starke, lang anhaltende Erweiterung der Pupille, wobei sich die Iris zusammenzieht, $^1/_{1000}$ Gran ist zu dieser Wirkung schon ausreichend, bei grösseren Mengen dauert diese Einwirkung 2—10 Tage, es ist luftbeständig und schwerer als Wasser. In Wasser ist das Atropin nur in geringem Grade löslich, 2000, nach Anderen 500, nach Planta 299 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa einen Theil Atropin, in der Wärme jedoch nehmen 54 Th. Wasser einen Theil Atropin auf, ohne dass beim Erkalten etwas davon ausgeschieden wird; beim fortgesetztem Kochen des Atropins mit Wasser lösen sogar 31 Th. Wasser einen Theil des Alkaloids, beim Erkalten der Flüssigkeit schiesst jedoch ein grosser Theil desselben in schönen Krystallen an. Weingeist löst das Atropin leicht, und zwar in der Wärme in allen Verhältnissen, bei gewöhnlicher Temperatur bedarf ein Theil Atropin $1^1/_2$ Theil absoluten Alkohol zur

Lösung, 6 Th. kochenden, 25 Th. kalten Aethers nehmen einen Theil Atropin auf, auch in fetten und ätherischen Oelen ist es löslich. Es schmilzt bei der Siedhitze des Wassers, nach Planta bei 90° C., verflüchtigt sich in höherer Temperatur, nach Planta bei 140° C., theilweise zwar unzersetzt, jedoch erleidet der bei weitem grösste Theil desselben hiebei Zersetzung. An der Luft verbrennt es mit heller Flamme, und die zurückbleibende, glänzende Kohle muss bei fortgesetztem Erhitzen vollständig verschwinden. Wenn Atropin längere Zeit mit Wasser gekocht wird, so liefert die Mutterlauge, nachdem die in der Kälte angeschossenen Krystallchen des Atropins entfernt wird, bei weiterem Verdampfen kein Atropin mehr. Bleibt die wässerige Lösung nach Ausscheidung des Atropins, noch längere Zeit mit demselben in Berührung, so verschwinden die Krystalle wieder, die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an, und bei dem Verdampfen derselben bleibt ein gelblich aussehendes, unkrystallinisches, widerlich riechendes, stark alkalisch reagirendes Atropin zurück, welches in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist (Geiger). Kohlensaure Alkalien im Ueberschusse schlagen aus einer concentrirten Lösung desselben theils öliges, theils festes krystallinisches Atropin nieder. In Wasser gelöste Atropinsalze werden gleichfalls in der Wärme zersetzt, jedoch um so weniger, je reiner dieselben sind. Bei der Siedhitze entstehen unter Färbung der Flüssigkeit Ammoniaksalze. Die reinen fixen Alkalien äussern vorzüglich rasch in der Wärme, langsamer in der Kälte, besonders zersetzende Einwirkung auf das Atropin, unter gleichzeitiger Erzeugung eines harzähnlichen Körpers entweicht bei gegenseitiger Einwirkung Ammoniak. Kohlensaure Alkalien, sowie Aetzammoniak, wirken auf reines Atropin nicht zersetzender, als reines Wasser, kohlensaure Alkalien, in concentrirtem Zustande und im Ueberschusse mit gelösten Atropinsalzen in Berührung gebracht, scheiden am meisten festes Atropin aus denselben aus. Aus allen diesen Thatsachen ergibt es sich, dass Anwendung grösserer Wärme und Fällung des Alkaloids mit reinen Alkalien vermieden werden muss, ebenso, dass sämmtliche Arbeiten bei der Darstellung desselben möglichst zu beschleunigen sind, namentlich auch, dass das Atropin möglichst rasch an eine Säure gebunden werden muss.

Chlor wirkt wenig verändernd auf das Atropin, es erzeugt sich eine gelbliche, grösstentheils salzsaures Atropin enthaltende Flüssigkeit. Jodtinctur schlägt eine kalte, wässerige Lösung des Atropins unter Verdunkelung kermesfarben nieder, Gallustinctur fällt sie so stark, dass beinahe ein festes, weissliches Coagulum entsteht. Concentrirte Salpetersäure nimmt das Atropin mit blassgelber Farbe auf,

anfänglich färbt sich die Mischung beim Erhitzen orangefarben, dann wird sie entfärbt, und es entwickeln sich wenige rothe Dämpfe, Gallustinktur fällt die farblose Auflösung stark. Von conc. Schwefelsäure wird das Atropin in der Kälte ohne Färbung aufgenommen, beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure, und die Mischung nimmt zuerst rothe, später schwarze Farbe an. Chlorgold fällt die Atropinlösungen weisslich, dagegen erzeugt Chlorplatin keine Veränderung in derselben. Das Atropin wirkt auf den thierischen Organismus äusserst giftig, ohne jedoch in der Regel Starrkrampf zu erregen, es bewirkt Zusammenziehen des Schlundes, Trockenheit im Munde, heftiges Kopfweh und Schwindel, tödtet jedoch langsamer, als Coniin.

Das Atropin zeigt starke und bleibende alkalische Reaction, es bildet mit den Säuren neutrale, grösstentheils krystallisirbare, zum Theil aber auch gummiartige, meistens luftbeständige Salze, welche man unmittelbar durch Sättigen der betreffenden, verdünnten Säure mit Atropin darstellen kann. Nach neueren Untersuchungen von Planta und nach neuesten Untersuchungen von Hinterberger sind die Atropinsalze sehr schwer krystallisirt zu erhalten. Sie zeigen sämmtlich den widerlichen, bitteren und scharfen Geschmack des Alkaloids, sind im reinsten Zustande geruchlos und von giftiger Wirkung, unreine Atropinsalze besitzen, obschon nur in einem geringen Grade, den widerlichen Geruch des unreinen Atropins. Im festen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur sind die Atropinsalze an der Luft unveränderlich, in Wasser, Alkohol und ätherhaltigem Weingeist sind sie meistens leicht löslich, jedoch unlöslich in Aether. Wässerige Lösungen der Atropinsalze erleiden in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur keine merklichen Veränderungen, dagegen werden dieselben, wie schon oben bemerkt, bei Einwirkung der Wärme partiell zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner sie sind, wird die Lösüng nur bis zum Kochen erhitzt, so tritt schon Färbung und Bildung von Ammoniaksalzen ein. (Siehe Bereitung des Atropins). Nach Planta verhält sich das salzsaure Atropin gegen Reagentien folgendermaassen: Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali erzeugen nur in sehr concentrirten Lösungen pulverige, im Ueberschuss des Fällungsmittels langsam in der Kälte, rasch in der Wärme wieder lösliche Niederschläge, Goldchlorid fällt einen citronengelben, wenig löslichen, später krystallinisch werdenden, in Salzsäure nicht erheblich löslichen, Platinchlorid nur aus sehr concentrirter Lösung einen gelblich weissen, flockigen, sich harzig zusammenballenden, Jodtinctur unter Verdickung eines kermesfarbenen, Gallustinctur einen dichten, weiss flockigen, erst auf Zusatz von Säuren entstehenden,

und Pikrinsäure einen schwefelgelben, pulverigen Niederschlag. Quecksilberchlorid fällt nur ganz concentrirte Lösungen der Atropinsalze. Kohlensaures Ammoniak, doppelt kohlensaures Natron, Jodkalium, Rhodankalium, Natriumiridiumchlorid fällen die Atropinsalze nicht, auch Salpetersäure bewirkt keine Veränderung. Nach meinen eigenen Versuchen wird salzsaures Atropin aus einer alkoholischen Lösung, welche vorher mit Weinsteinsäure versetzt ist, durch doppelt kohlensaures Natron nicht gefällt. Animalische Kohle wirkt zerlegend auf wässerige Lösungen der Atropinsalze, wesshalb bei der Reinigung derselben sowohl ein Ueberschuss, als auch zu lange Berührung mit denselben zu verhüten ist.

Salzsaures Atropin bildet Gruppen von glänzend weissen, feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, ist luftbeständig und leicht in Wasser und Alkohol löslich. Das salzsaure Atropin gibt zwar mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, doch ballt derselbe bald zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Atropingoldchlorid erhält man nach Planta ähnlich wie das Daturingoldchlorid (S. den Art. Daturin).

Schwefelsaures Atropin krystallisirt mit Leichtigkeit in sternförmig- oder büschelförmig-gruppirten, farblosen, feinen Nadeln, welche Atlasglanz zeigen, luftbeständig und leicht löslich sind.

Salpetersaures Atropin trocknet zu einer unkrystallinischen, durchscheinenden, farblosen, an der Luft etwas feucht werdenden Masse ein.

Essigsaures Atropin bildet atlasglänzende, zarte, sternförmig-gruppirte, luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Beim wiederholten Verdunsten einer Lösung desselben entweicht etwas Essigsäure.

Weinsaures Atropin bildet eine farblose, durchsichtige, unkrystallinische Masse, welche an der Luft feucht und klebrig wird.

Ausser dem reinen Atropin finden anch das salzsaure und schwefelsaure Salz in der Heilkunde Anwendung. Ein Theil Atropinsalz kommt in seiner Wirkung etwa 200 Th. Extract oder 600 Th. Kraut gleich. (Geiger.)

Solanin.

Der Name Solanin kommt von der Pflanzengattung Solanum, letztere Bezeichnung ist dem Worte *solamen* (Trost, Beruhigung) in Bezug auf die medicinische Wirksamkeit der Pflanze entnommen.

Formel: $C_{84}\,H_{73}\,N\,O_{28}$.

				In 100 Theilen
84 At.	Kohlenstoff	6300,0	504	62,29
73 „	Wasserstoff	912,5	73	8,48
1 „	Stickstoff	175,0	14	1,72
28 „	Sauerstoff	2800,0	244	27,15
1 „	Solanin =	10187,5	815	100,00 (Blanchet),

Die ältere Analyse des Solanins von C. Henry ergab in procentischer Zusammensetzung:

C	75,000
H	9,142
N	3,080
O	12,778
	100,00

Das Solanin ist 1820 (1821?) von Desfosses entdeckt, und vorzugsweise von Otto, Buchner, C. Henry, Wackenroder und Baumann untersucht worden.

Desfosses wies es zuerst in den Beeren von *Solanum nigrum* nach, es wird ferner in den Stengeln, Blättern und Beeren von *Solanum Dulcamara* und *S. tuberosum* vorgefunden, auch in den Beeren von *S. Verbascum* ist es enthalten. Baup und Wackenroder fanden es in den, während der Winter- und Frühlingsmonate hervorschiessenden Kartoffelkeimen, und stellten es aus denselben in ansehnlicher Menge dar, nach Otto variirt jedoch die Menge des in den Kartoffelkeimen vorkommenden Solanins sehr; Baumann bewies die Gegenwart des Solanins in den Kartoffeln, auch in einer Abkochung der Kartoffeln findet es sich vor. Auch *Solannm verbascifolium* enthält nach Winckler, Payen und Chevallier Solanin, und zwar in den Beeren, Stengeln und Blättern; Pelletier will viel Solanin aus dem *Solanum mammosum* der Antillen dargestellt haben., muthmaasslich ist es ein mehr oder minder grosser Bestandtheil fast aller Solanum-Arten. Die Solaninsäure, welche nach Peschier allen Arten der eben genannten Pflanzengattung eigenthümlich ist, gehört unter die sehr hypothetischen Körper.

Darstellungs-Methoden: Gepulverte Stengel des *Solanum Dulcamara* werden mit Weingeist von 0,865 spec. Gewicht, zu welchem $^1/_8$ Schwefelsäure gesetzt ist, am Besten in der Real'schen Presse ausgezogen. Sodann werden diese Auszüge mit überschüssigem Kalkhydrat versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und nach einiger Zeit filtrirt, der Weingeist wird abdestillirt, das Zurückbleibende mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt. Aus der schwefelsauren Lösung muss das Solanin durch ein Alkali, am besten überschüssiges Ammoniak, niedergeschlagen, dann, nachdem es mit haltem Wasser abgewaschen ist, in Alkohol gelöst, diese Lösung durch animalische Kohle entfärbt, filtrirt und der Verdunstung überlassen werden. (Henry.)

Getrocknete, nicht mehr als 4 Zoll lange Kartoffelkeime müssen im gepulverten Zustande mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die saure Flüssigkeit bis zum Kochpunkt erhitzt und mit Ammoniak

niedergeschlagen werden. Das gefällte, auf einem Filter gesammelte und getrocknete Solanin muss, nachdem es bis zur vollständigen Entfärbung der ablaufenden Flüssigkeit mit wässerigem Ammoniak abgewaschen ist, in siedendem Alkohol von 85° gelöst werden. Aus der rasch filtrirten Lösung krystallisirt nach dem Erkalten Solanin in feinen, seidenartigen, etwas plattgedrückten Nadeln von einem Perlmutterglanz. Durch die Behandlung mit Ammoniak wird ein harziger, die Krystallisation des Solanins hindernder Stoff entfernt. Diese, zuerst von Reuling vorgeschlagene Methode ist von Heumann dergestalt verbessert worden, dass er das durch Ammoniak gefällte, und mit Ammoniak, wie oben angegeben, ausgewaschene, rohe Solanin nochmals erst in verdünnter, warmer Essigsäure löst, den Rückstand (kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk) abfiltrirt, das essigsaure Solanin hierauf mit Ammoniak zersetzt, und die Reinigung des Alkaloids durch Abwaschen mit Wasser, Lösen in Alkohol u. s. w. vollendet. Heumann will auf diese Weise ein blendend weisses Präparat erhalten haben.

Durch Zerstampfen zerkleinerte, weisse Kartoffelkeime werden mit schwefelsaurem Wasser bei einer dem Siedpunkte nahen Temperatur einige Stunden mit Wasser ausgezogen, dieser in der Ruhe geklärte Auszug dann gekocht, und so lange mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, als noch eine Fällung entsteht, versetzt. Durch diese Procedur werden Schwefelsäure, Phosphorsäure und Extractivstoff niedergeschlagen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und das beinahe farblose Filtrat durch Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreit, dann nach abermaligem Filtriren mit Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, und etwa 12 Stunden der Ruhe überlassen. Weiter wird der erhaltene, mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag nach dem Trocknen mit kochendem Alkohol von 80° behandelt, und durch Verdunsten desselben das Solanin erhalten. Durch abermaliges Lösen, Filtriren und Umkrystallisiren ist die Reinigung zu vollenden (Otto).

Zerschnittene Kartoffelkeime macerirt man in einer Schale kalt etwa 12 — 18 Stunden hindurch mit schwefelsaurem oder salzsaurem Wasser, dann wird ausgepresst, und mit der erhaltenen Flüssigkeit eine neue Quantität Keime auf dieselbe Weise extrahirt, und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Nachdem die zuletzt erhaltene Flüssigkeit einige Tage gestanden hat, werden die Auszüge durch Leinwand colirt, die so erhaltenen klaren Lösungen unter stetem Umrühren mit kleinen Portionen Kalkhydrat versetzt, und hiemit so lange fortgefahren, bis alkalische Reaction eintritt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Niederschlag, welcher meistens

eine schwach gelbe Farbe zeigt, auf ein Tuch gebracht, nach vorherigem Auswaschen getrocknet, wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und jedesmal so rasch und heiss als möglich filtrirt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hat sich ein Theil des Solanins abgesondert, das Alkohol wird weiter bis auf ein Viertel abdestillirt, und nach dem Erkalten findet man das Solanin zu einem gelblichen, gallertartigen, nach dem Trocknen hornartig werdenden Klumpen erstarrt (Wackenroder).

Filtrirter Saft von Nachtschattenbeeren wird mit Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag, welcher Solanin und phosphorsaure Erdsalze enthält, ist mit kaltem Wasser abzuwaschen, in kochendem Alkohol zu lösen, und der freiwilligen Verdunstung zu überlassen (Desfosses). Das unreine Solanin ist, wie angegeben, zu reinigen.

Trokene, zerstossene Beeren des *Solanum verbascifolium* werden mit Alkohol ausgezogen, die Auszüge verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, und das wässerige Filtrat mit Bittererde versetzt. Das gefällte, unreine Solanin ist durch Abwaschen, Lösen in Alkohol, Entfärben mit Blutkohle u. s. w. zu reinigen. (Payen und Chevallier).

Das Solanin schiesst nach Baumann aus der heissen, alkoholischen Lösung in perlmutterartig-glänzenden, blendend-weissen, microscopischen, wahrscheinlich geraden rhombischen Säulen an; wird es hingegen aus den Lösungen seiner Salze durch ein Alkali niedergeschlagen, so ist es flockig und im getrockneten Zustande hornartig, im zerriebenen Zustande und unter dem Microscop betrachtet scheint diese hornartige Masse, welche Baumann für ein Solaninhydrat hält, aus feinen Nadeln zu bestehen. Otto und Reuling haben die Wahrnehmung gemacht, dass die alkoholische Lösung des unreinen Solanins beim Erkalten häufig nicht krystallisirt, sondern gallertartig erstarrt, sie schreiben diesen Umstand der Gegenwart eines beigemengten, fremdartigen, durch Alkalien ausziehbaren Stoffes zu, nach Otto ist derselbe ein wachs- oder harzartiger Körper. Um das Solanin davon zu reinigen, löst Otto in schwefelsaurem Wasser auf, fällt durch Bleizucker so lange, als etwas dadurch niedergeschlagen wird, entfernt hierauf das überschüssige Blei durch Schwefelsäure, und fällt durch Kalilösung, welche bis zur stark alkalischen Reaction zuzusetzen ist, um das etwa mit niederfallende Harz vollkommen zu lösen. Der Niederschlag ist zwar weiss, doch bleibt das Solanin selbst bei wiederholter Reinigung hornartig, es ist demgemäss besser, das Solanin nach der Reuling'schen Methode mit Ammoniak zu reinigen. Nach Wacken-

roder tritt das Solanin in zwei Formen, als amorpher und krystallinischer Körper, auf. Wenn krystallisirtes Solanin in siedendem Alkohol gelöst wird, so scheidet sich ein Theil desselben wiederum in Krystallen aus, und beim Verdunsten der von den Krystallen abgesonderten Lösung bleibt die hornartige Modification zurück. Wenn das amorphe Solanin in Chlorwasserstoff gelöst, aus dieser Lösung durch Kalkhydrat gefällt, und wieder in heissem Alkohol gelöst wird, so wird ein Theil Solanin in die krystallinische Modification zurückgeführt. Das Solanin ist nach Otto blendend weiss, in seinem Aeussern dem Chininsulfate ähnlich, luftbeständig und im getrockneten Zustande geruchlos, angefeuchtet verbreitet es einen, dem Wasser, in welchem Kartoffeln gekocht werden, ähnlichen Geruch, es hat einen schwach bitteren, Eckel erregenden Geschmack, und bewirkt ein im Schlund lang anhaltendes Kratzen. Kaltes, wie kochendes Wasser lösen Solanin fast gar nicht, nach Desfosses ist ein Theil Solanin in 8000 Th. siedenden Wassers löslich, 500 Theile kalten, 125 Theile kochenden Alkohols lösen 1 Theil Solanin, in Aether ist dasselbe sehr schwer, nämlich etwa in 4000 Theilen desselben, löslich. Die wässerige Lösung besitzt die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen, und wird durch Gallustinctur nicht getrübt. Auch von fetten Oelen wird das Solanin aufgenommen, und beim Erkalten derartiger heisser Lösungen scheidet sich ein Theil des Alkaloids wiederum aus. Es schmilzt leicht beim Erhitzen, und erstarrt beim Erkalten zu einer citrongelben Masse, bei der trocknen Destillation gibt es unter Zurücklassung einer schwarzen, porösen Kohle ein saures Destillat und brenzliches Oel, beim Erhitzen an der Luft brennt es, ohne Rückstand zu lassen, vollständig ab. In Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht ist das Solanin mit gelber Farbe löslich, die Lösung trübt sich jedoch sehr rasch, beim Verdunsten derselben entwickeln sich saure Dämpfe unter Ausscheidung brauner, ölartiger Tropfen, zuletzt bleibt eine gummige Masse als Rückstand, in welcher durchaus kein Solanin mehr enthalten ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Solanin augenblicklich pomeranzenroth, und diese Färbung geht bald in das Dunkelviolette und Braune über. Silber- und Goldsalze erleiden durch das Solanin Reduction. Wenn die braunrothe Lösung des Solanins in Alkohol mit etwas Jod versetzt wird, so bleibt nach dem Verdunsten eine amorphe, braune luftbeständige Masse zurück, welche unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen ist, und sich bis zur beginnenden Verkohlung erhitzen lässt, bevor sie Joddämpfe entwickelt. Sie scheint eine Verbindung von Solanin mit Jod (?) Baumann.

Das Solanin bläut im gelösten Zustande sehr schwach das geröthete Lackmuspapier, und bildet mit Säuren widerlich bitter und anhaltend kratzend schmekende, geruchlose Salze, welche grösstentheils zu gummiähnlichen, leicht zu pulvernden Massen eintrocknen, einige Solaninsalze sind jedoch krystallisationsfähig. In Wasser und in Alkohol sind die Solaninsalze leicht löslich. Die sauren Salze verbinden sich sehr gerne mit Salzen der unorganischen Basen zu Doppelsalzen, und das Verhalten der Solaninsalze gegen Reagentien ist nach Planta folgendes: Reine, so wie kohlensaure Alkalien fällen gallertartig, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, doppelt kohlensaures und phosphorsaures Natron weiss und dicht, Rhodankalium nach etwa 10—20 Minuten schleimig und flockig, Pikrinsäure schwefelgelb und flockig. Jodtinctur bewirkt nur in sehr concentrirten Lösungen der Salze einen unbedeutenden, Gallustinctur hingegen, wenn vorher ein Tropfen Chlorwasserstoff zugesetzt ist, einen auffallend dichten Niederschlag. Salpetersäure erzeugt auf Zusatz von Zinnchlorür nach Verlauf einiger Zeit eine Fällung, Goldchlorid, Platinchlorid und Sublimat sind ohne Einwirkung auf die salzsaure Lösung des Solanins. Diejenigen Salze, welche das Solanin mit organischen Säuren bildet, lösen sich, nachdem ihre Lösungen bis zur Trockne verdampft sind, nicht mehr vollkommen in Wasser auf, sondern lassen hiebei amorphes Solanin zurück.

Salzsaures Solanin ist eine leicht lösliche, gummiartige Masse, und wird durch directe Verbindung erhalten.

Schwefelsaures Solanin. Eine vollständig gesättigte Lösung des Solanins in verdünnter Schwefelsäure lässt nach dem Verdunsten eine krystallinisch-körnige Masse zurück, welche sich in kaltem Wasser leicht löst. Beim Kochen derselben entsteht jedoch Trübung, und beim ferneren Verdunsten bleibt ein gummiges, saures Salz als Rückstand.

Phosphorsaures Solanin ist das schwer löslichste aller Solaninsalze, und wird durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Solanin und phosphorsaurem Natron erhalten, es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver.

Chromsaures Solanin ist gleichfalls durch doppelte Zersetzung darstellbar, und bildet dunkelgelbe Nadeln.

Ameisensaures, so wie essigsaures Solanin, bilden gummiähnliche, nur partiell in Wasser lösliche Salze.

Bernsteinsaures Solanin schiesst in feinen, farblosen, zusammenhängenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln an.

Benzoësaures Solanin ist eine gummiartige, nach dem Trocknen nur partiell in Wasser lösliche Masse.

Kleesaures Solanin wird aus einer Lösung des schwefelsauren Salzes durch Kleesäure als ein schwer lösliches, in Blättern anschiessendes Salz gefällt.

Aepfelsaures Solanin ist eine gummiähnliche, ganz in Wasser lösliche Masse.

Essigsaures Solanin ist ein dem vorigen ähnliches, gleichfalls leicht lösliches Salz.

Weinsaures Solanin erscheint gleichfalls als eine gummiähnliche, farblose, in Wasser schwierig und nicht vollständig lösliche Masse, die Lösung zeigt saure Reaction. Aus gelöstem schwefelsaurem Solanin fällt Weinsteinsäure einen krystallinischen Niederschlag.

Traubensaures Solanin verhält sich, abgesehen davon, dass es etwas löslicher ist, dem weinsauren Salz ähnlich.

Citronensaures Solanin, eine gummiähnliche Masse, ist nach dem Trocknen nicht mehr vollkommen löslich.

Schleimsaures Solanin bildet nadelförmige, unter dem Microskope als gerade rhombische Säulen erscheinende, leicht in kaltem Wasser lösliche Büschel. Die Lösung derselben verhält sich neutral."

Gerbesaures Solanin krystallisirt aus einer heissen, wässerigen Lösung in gelben nadelförmigen Büscheln, und ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich.

Die Solaninsalze sind, wie schon bemerkt, sehr geneigt, Verbindungen zu Doppelsalzen einzugehen, so erzeugt namentlich das schwefelsaure Solanin mit schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, Alaun, Salmiak und Bittersalz weisse, mit Kupferoxydsalzen blauweisse, mit Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalzen weisse Niederschläge.

In grössern Gaben scheint das Solanin scharf narcotisch giftig auf das Gehirn und namentlich auf das Rückenmark zu wirken, nach Otto lähmt es auffallend die hinteren Extremitäten, ohne jedoch, auf das Auge gestrichen, Erweiterung der Pupille zu bewirken.

Das sogenannte Dulcamarin, Dulcarin, Picroglycion, ein angeblich von Pfaff entdeckter später von Biltz beschriebener Körper, gehört nach Desfosses nicht in die Reihe der Alkaloide, sondern zu den sogenannten indifferenten Körpern, und möchte überhaupt von höchst zweifelhafter Beschaffenheit sein.

Dulcamarin.

Entdecker: Wittstein 1852.

Formel: $C_{65}H_{50}NO_{29}$.				In 100 Theilen
65 At.	Kohlenstoff	4875	390	56,858
50 „	Wasserstoff	625	50	7,288
1 „	Stickstoff	175	14	2,040
29 „	Sauerstoff	2900	232	33,814
1 „	Dulcamarin =	8575	686	100,00

(Analyse von Wittstein mit dem Platindoppelsalze ausgeführt.)

Vorkommen: Neben Solanin in den Stengeln des Bittersüsses, an die Peschiér'sche Solanumsäure (?), vielleicht auch an Milchsäure gebunden.

Darstellung: Bittersüssaufgüsse von im März gesammelten Stengeln werden nach Zusatz einer Portion fein pulverisirten Marmors im Wasserbade zum Extract verdunstet, das Extract mit Alkohol von 90% ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand in der Retorte zur Syrups-Consistenz abgedampft. Nach Verlauf von längerer Zeit lagert sich aus der Masse milchsaurer Kalk in beträchtlicher Menge ab. Zweifelhaft ist es, ob die Milchsäure in der lebenden Pflanze praeexistirt, oder sich in Folge des Zuckergehaltes derselben als Zersetzungs-Product erzeugt. Die von dem milchsauren Kalk abkolirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt, und mit einem wässerigen Gallusaufguss so lange versetzt, als eine Trübung entsteht. Der sehr reichliche, hellerdfarbige Niederschlag wird, nachdem er mit Wasser abgewaschen ist, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat versetzt, und die gut gemengte Masse einige Stunden warm gehalten.

Die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wird eingedampft, und der Rückstand, welcher sich als ein sehr unreiner Körper ausweist, mit Alkohol von 90% digerirt. Beim langsamen Verdunsten desselben verbreitet sich ein charakteristischer Geruch nach frischem Bittersüss, und es entstehen, der sublimirten Benzoësäure ähnliche, flockigblätterige Wolken, welche sich in der Kälte zu einer compacten, rindigen, schmutzig-weissen Masse vereinigen. Es ist dieser Körper, das zweite, im Bittersüss enthaltene Alkaloid, das Dulcamarin.

Es ist im trocknen Zustande durchsichtig, blassgelb, harzartig spröde, luftbeständig, im gepulvertem Zustande weiss, jedoch mit einem Stich ins Gelbe, an und für sich geruchlos, beim Erwärmen aber, sowie auch mit Wasser oder Alkohol angefeuchtet, den Geruch des frischen Bittersüsses zeigend, und anfänglich sehr bitter, hinterher aber anhaltend süss schmeckend. Wasser löst nur $^1/_{1075}$, Aether noch weniger, dagegen löst Alkohol von 90% das Dulcamarin leicht

in der Kälte, noch leichter in der Wärme. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Probepapier neutral, die geistige hingegen zeigt eine schwache, aber deutliche alkalische Reaction. Beim Erhitzen schmilzt das Dulcamarin, und wird später unter Verkohlung zersetzt, die gebildete Kohle brennt nach und nach im Platinlöffel vollständig ab, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Platinchlorid fällt aus der geistigen Lösung nach kurzer Zeit feine, gelbliche Flocken.

Das Platindoppelsalz erhielt Wittstein später in grösserer Menge dadurch, dass anfänglich eine alkoholische Lösung des Dulcamarins mit einigen Tropfen Salzsäure, dann mit Platinchlorid versetzt, hierauf die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, und der rückständigen, syrupartigen Masse Wasser zugemischt wurde. Es entstand alsbald ein beträchtlicher, flockiger, braungelber Niederschlag, welcher, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, unter dem Microscop sich als gleichförmige Verbindung darstellte. 0,150 Gr. des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterlassen beim Glühen 0,0165 Gr. Platin. Weitere ausgezeichnete Reactionen des Dulcamarins sind von Wittstein nicht wahrgenommen werden.

Essigsäure, conc. Salzsäure, conc. Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht lösen das Dulcamarin.

Hyoscyamin.

Name von *Hyoscyamus*, letzteres von ὗς (Sau) und *κυαμος* (Bohne), bezüglich auf die schlechte und ungeniessbare Frucht, welche eine Menge kleiner Samen enthält.

Zusammensetzung unbekannt.

Es findet sich in dem *Hyoscyamus niger* und *H. albus*, vielleicht auch noch in anderen Arten dieser Pflanzengattung.

Entdecker: Geiger und Hesse 1833. Brandes stellte 1821 schon unter dem Namen Hyoscyamin ein unreines Product dar, und beschrieb dasselbe unrichtig als einen tropfbarflüssigen Körper, auch Peschier hat schon 1821 in einer Abhandlung auf ein alkaloidisches Princip des schwarzen Bilsenkrautes wenigstens hingedeutet, ein Gleiches geschah 1824 von Payen. Die von Poggiale und Brandt 1835 veröffentlichte Arbeit, die wirksamen Bestandtheile des Bilsenkrauts betreffend, ist ohne alle Geltung, da die genannten Verfasser die Geiger'sche vortreffliche Arbeit entweder nicht gekannt haben, oder nicht kennen wollten.

Darstellungs-Methoden: Zerquetschter Samen der genannten Pflanzen wird mit Weingeist, der mit etwa $^1/_{50}$ Schwefelsäure an-

gesäuert ist, in der Wärme ausgezogen, gepresst, filtrirt, und das Filtrat unter öfterem Umrühren mit überschüssigem gepulvertem Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Es wird wiederum filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur geringen sauren Reaction versetzt, nochmals filtrirt, und der Alkohol in möglichst gelinder Wärme bis auf ein Viertel abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit ein wenig Wasser, und entfernt den Rest des Alkohols durch Verdampfen bei einem so geringen Grade von Wärme, als nur irgend möglich, dann wird das Zurückbleibende vorsichtig mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Kali neutralisirt, und, falls eine Trübung entstehen sollte, filtrirt. Das Filtrat wird weiter mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Kali versetzt, und dieses Gemische wiederholt so lange mit Aether behandelt, als von demselben noch Hyoscyamin aufgenommen wird. Der Aether wird sodann von dem klaren Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt, welches das Hyoscyamin löst, und, so lange noch Trübung eintritt, mit neuen Quantitäten Wasser versetzt. Es wird wieder filtrirt, das Filtrat mit der doppelten Menge Aether-Weingeist versetzt, und so lange mit Blutkohle geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Von der filtrirten Flüssigkeit wird der Aetherweingeist bei sehr gelinder Wärme abdestillirt, und endlich der Rückstand so lange unter der Luftpumpe verdunstet, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Ist das Hyoscyamin noch nicht vollkommen entfärbt, so ist die angegebene Reinigungs-Methode zu wiederholen. Auch kann man das Alkaloid an eine verdünnte wässerige Säure, etwa an Schwefelsäure, binden, die Lösung ist sodann, falls sie nicht klar sein sollte, zu filtriren, das Filtrat mit einer gleichen Menge Weingeist zu versetzen, und bis zur Entfärbung mit Blutkohle zu schütteln. Weiter ist das klare Filtrat mit kohlens. Kali zu zersetzen, das Hyoscyamin, wie angegeben, mit Aether auszuziehen, und überhaupt wie vorher zu verfahren. (Geiger).

Ebenso erhält man Hyoscyamin durch Zerlegung der concentrirten Lösung eines Hyoscyaminsalzes vermittelst eines unorganischen Alkalis, und reinigt das Alkaloid durch Destillation, ein Verfahren, welches jedoch mit beträchtlichem Verlust verbunden ist. Es ist hierbei auf dieselbe Weise, wie bei dem Coniin, zu verfahren, und die Operation alsbald zu unterbrechen, sowie brenzliche Dämpfe erscheinen.

Aus dem Kraute bereitet man Hyoscyamin, wenn man den ausgepressten Saft der frischen, blühenden Pflanze durch Aufkochen coagulirt und filtrirt, dieses Filtrat mit Kalk versetzt, abermals filtrirt, und das Filtrat mit einer überschüssigen Menge von kohlensaurem

Kali versetzt. Der Auszug muss weiter mit Aether erschöpft, und überhaupt wie vorher verfahren werden.

Auch kann man Bilsenkrautextract in Wasser lösen, filtriren, das Filtrat mit Kalk versetzen, und im Allgemeinen nach den angegebenen Vorschriften verfahren.

Getrocknetes Bilsenkraut liefert durch Ausziehen mit angesäuertem Wasser oder Alkohol, Fällen mit Kalk u. s. w. ebenfalls, wenn schon sehr geringe Ausbeute, von Hyoscyamin.

Das Hyoscyamin findet sich in dem Bilsenkraut an eine Säure gebunden vor. Da es aber bei dem Siedepunkte des Wassers kaum ein wenig flüchtig ist, und in der Wärme durch die Einwirkung der Alkalien leicht Zersetzung erleidet, so kann es nicht wie Coniin oder Nicotin durch Destillation mit Alkalien abgeschieden werden, auch hat man wegen der Löslichkeit des Alkaloids in Wasser bei dem Fällen desselben aus seinen sauren Lösungen leicht nicht unbeträchtlichen Verlust, es ist demgemäss bei Weitem zweckmässiger, wie es von Geiger vorgeschrieben ist, mit Aether auszuziehen.

Animalische Kohle wirkt, wie bekannt, entfärbend auf die organischen Salzbasen überhaupt, demgemäss auch auf das Hyoscyamin, da aber auf eine wässerige Lösung des letzteren die Kohle gleichfalls zersetzend wirkt, so ist es auch aus diesem zweiten Grunde vortheilhafter, bei der Procedur der Entfärbung Aether oder Aetherweingeist anzuwenden, welche beide die zerstörende Einwirkung der Kohle auf das Hyoscyamin verringern.

Das Hyoscyamin krystallisirt langsam in stern- oder büschelförmig-vereinigten Nadeln, welche Seidenglanz besitzen, öfters erhält man es farblos durchsichtig. Es ist schwierig vollkommen auszutrocknen, zähe und klebend, im möglichst trocknen Zustande geruchlos, dagegen besitzt es im feuchten, mehr noch im gefärbt unreinen Zustande einen widerlich-betäubenden, tabaksähnlichen Geruch, sein Geschmack ist gleichfalls tabaksähnlich und in einem hohen Grade widerlich beissend scharf. Characteristisch für das Hyoscyamin ist es, dass es selbst in ausserordentlich kleiner Menge auf das Auge gestrichen starke und anhaltende Erweiterung der Pupille bewirkt, hierdurch unterscheidet es sich namentlich von dem Nicotin. Ist die Quantität nicht allzu klein gewesen, so nimmt man bei Katzen kurze Zeit hindurch ein eigenthümliches Kauen nebst Schaumbildung und häufigem Umherwerfen des Kopfes wahr. Das Hyoscyamin wirkt schon in sehr geringen Gaben narcotisch-giftig und leicht tödtlich, doch sind seine Wirkungen minder rasch, als die des Coniins, namentlich nicht mit einem so heftigen Starrkrampf verbunden, die Thiere ermatten, taumeln, fallen um, bekommen Zuckungen, und

sterben nach Verlauf einiger Minuten oder Stunden. Im trocknen Zustande reagirt es nicht alkalisch, zugesetztes Wasser bewirkt jedoch alsbald starke und anhaltende alkalische Reaction. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Hyoscyamin luftbeständig und nicht flüchtig, einer gelinden Wärme ausgesetzt, schmilzt es leicht, und fliesst einem Oele ähnlich, bei stärkerer, vorsichtiger Erhitzung ist es partiell flüchtig, und als farbloser Dampf unverändert überdestillirbar, wird aber auch partiell hierbei zerstört, nimmt braune, später schwarze Färbung an, und verkohlt sich unter Entwickelung ammoniakalischer, widerlich riechender empyreumatischer Dämpfe. An der Luft erhitzt verbrennt das Hyoscyamin mit heller, russender Flamme. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verflüchtigt sich gleichfalls ein geringer Theil des Alkaloids, das Destillat reagirt schwach alkalisch, und zeigt narcotisch-giftige Eigenschaften, der bei Weitem grösste Theil bleibt jedoch zurück, auch hierdurch unterscheidet sich das Hyoscyamin von dem Coniin und Nicotin. Es ist ferner durch fixe Alkalien in der Wärme leicht zerlegbar, beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es braun, und der Rückstand nimmt unter Entwickelung von Ammoniak dunkle, harzähnliche Beschaffenheit an, bei fortgesetzter Einwirkung derselben verliert das Hyoscyamin alle giftigen Eigenschaften, und wird ganz zerstört (Unterschied von Coniin und Nicotin). In Wasser löst sich das Hyoscyamin mit ziemlicher Leichtigkeit, im unreinen Zustande wird es in jedem Verhältnisse von demselben aufgenommen, und die wässerige Lösung zeigt stark alkalische Reaction, auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die wässerigen Lösungen des Hyoscyamins zersetzen sich an der Luft auf eine, den Lösungen des Atropins ähnliche Weise. Concentrirte Salpetersäure löst Hyoscyamin ohne Färbung auf, durch Schwefelsäure wird es bräunlich gefärbt. Jodtinctur färbt die ziemlich verdünnte wässerige Lösung des Hyoscyamins unter Verdickung kermesfarben, Gallustinctur fällt sie stark und in weissen, käsigen Flocken, ebenso wird auch durch Chlorgold eine starke weissliche, etwas ins Gelbe stechende Fällung erzeugt, Platinchlorid ist ohne Einwirkung (Geiger).

Hyoscyamin neutralisirt die Säuren vollständig, und besitzt eine nicht unbedeutende Sättigungscapacität. Die Hyoscyaminsalze erhält man durch directe Verbindung des reinen oder wässerigen Hyoscyamins mit verdünnten Säuren und Verdampfen dieser Saturationen in gelindester Wärme, am schicklichsten zuletzt unter der Luftpumpe, sie sind zum Theil krystallisirbar und luftbeständig wie z. B. schwefelsaures Hyoscyamin, meistens mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol löslich, sehr giftig, geruchlos und von dem widerlich scharfen

Geschmacke der Basis. In der Hitze werden sie zerstört, und ihre wässerigen Lösungen verhalten sich gegen Reagentien wie die wässerige Lösung des reinen Hyoscyamins. Unorganische Alkalien scheiden aus ihnen Hyoscyamin ab, und zwar aus concentrirten Lösungen in fester Gestalt, dagegen die verdünnten Lösungen wegen der Löslichkeit der Salzbase in Wasser keine Fällung erleiden.

Weder Hyoscyamin noch Hyoscyaminsalze werden bis jetzt in der Arzneikunde in den Gebrauch gezogen, sie verdienten jedoch als reine Präparate, namentlich wegen der sicheren Bestimmung der Dosis und als der wirksame Bestandtheil des Bilsenkrautes überhaupt nicht nur in Anwendung gebracht, sondern den andern, unsichern, aus dieser Pflanze dargestellten Präparaten unbedenklich vorgezogen zu werden.

Daturin.

Name von *Datura*, letzteres von dem bengalischen *dhatoora*, nach andern Angaben ist es das veränderte chinesische *tatula* (von *tal* stechen) d. h. eine Pflanze mit stachligen Früchten.

Nach einer von Planta 1850 mit dem Daturingoldchlorid angestellten Elementar-Analyse ist das Daturin identisch mit dem Atropin (S. den betreffenden Artikel); die Tollkirsche und der Stechapfel verdanken demnach ihre giftige Eigenschaft ein und derselben Verbindung.

Das Daturin wird in dem Stechapfel (*Datura Stramonium*) und wahrscheinlich auch in andern Daturaarten angetroffen, wie es denn namentlich Waltz 1852 in dem Samen von *Datura arborea* nachwies. Die von Peschiér beschriebene, sogenannte Daturasäure, an welche es gebunden vorkommen soll, ist wahrscheinlich eine verlarvte Aepfelsäure.

Das Daturin ist 1820 von Brandes angedeutet, 1833 von Geiger und Hesse zuerst im reinen Zustande dargestellt worden.

Darstellung: Am einfachsten stellt man das Daturin aus dem Samen des Stechapfels dar, und es wird dabei anfänglich ganz so wie bei dem Hyoscyamin mit säurehaltigem Weingeist, Kalk und Schwefelsäure verfahren. Hierauf wird das Oel von der wässerigen Salzlösung geschieden, und aus dem klaren Filtrat das Daturin durch überschüssiges kohlensaures Kali gefällt. Das in Flocken niedergeschlagene, auf diese Weise erhaltene Daturin wird gelinde zwischen vielfach gelegtem, öfters zu erneuerndem Druckpapier gepresst, und in absolutem Alkohol oder Aetherweingeist gelöst. Aus dem klaren Filtrat werden die geistigen Bestandtheile durch Destillation abgezogen, und das Daturin wird mit wässeriger, verdünnter Schwefelsäure dem wein-

geist- und ätherfreien Rückstand entzogen, hierauf wird abermals filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit mit dem gleichen Gewichte Weingeist versetzt. Weiter wird diese Lösung mit Thierkohle bis zur vollständigen Entfärbung behandelt, und aus dem wasserhellen Filtrat der Weingeist durch Verdampfen entfernt. Aus der wässerigen Salzlösung, dem schwefelsauren Daturin, fällt man die Basis durch eine überschüssig zugesetzte, concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, und presst den Niederschlag, wie bereits oben angegeben, zwischen Druckpapier. Endlich muss das so dargestellte Daturin nochmals in dem 4—5fachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst, filtrirt, und das Filtrat, bis es anfängt milchig zu erscheinen, mit Wasser versetzt, und in einer offenen Schale bei sehr gelinder Wärme verdampft werden. Geiger. Die Erklärung dieser Darstellungs-Methode ist ganz wie bei dem Hyoscyamin. Die Darstellung des Daturins ist aber um Vieles erleichtert, da letzteres Alkaloid schwerer in Wasser löslich ist, und eine grössere Tendenz, in fester Gestalt aufzutreten, besitzt, als das Hyoscyamin. Das Daturin kann demgemäss auch leichter unmittelbar aus seiner Lösung in wässerigen Säuren durch Alkalien ausgeschieden, und auf die erwähnte Art gereinigt werden.

Das Daturin zeigt, abgesehen davon, dass es schwerlöslich in Wasser ist, dem Hyoscyamin sehr ähnliche Eigenschaften, es schiesst aus einer geistig-wässerigen Lösung in ansehnlichen, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig-vereinigten Säulen oder Nadeln an, beim Fällen aus einer sauren, wässerigen Lösung durch Alkalien bildet es weisse, zu zähen, wachsähnlichen Klümpchen zusammenballende Flocken. Es ist schwerer als Wasser, im reinen Zustande geruchlos, im unreinen Zustande von einem höchst widerlichen, narcotischen Geruch, sein Geschmack ist anfangs bitterlich, dann sehr scharf und tabaksähnlich. Die Reaction des wasserhaltenden Alkaloids ist stark alkalisch, seine Wirkung im höchsten Grade giftig, es bringt ähnliche Erscheinungen, wie das Hyoscyamin, zu Wege, $^1/_8$ Gran Daturin ist schon genügend, einen Sperling in 3 Stunden zu tödten, und eine Thatsache, welche bei einer Daturin-Vergiftung in medicinisch-forensischer Beziehung von Wichtigkeit ist, besteht darin, dass es in dem Urin der damit vergifteten Personen nachzuweisen ist, wie dieses von Robert Allan mit aus der Harnblase entnommenem Urin geschehen ist. Auch die geringste Menge des Daturins erzeugt, in das Auge gebracht, eine bisweilen 8 Tage dauernde Erweiterung der Pupille. Bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre ist das Daturin durchaus unveränderlich, beim Siedepunkt des Wassers, nach Planta bei 88° C., schmilzt es zu einem farblosen, zum Theil auf dem Wasser schwimmenden

Oele, welches nach dem Erkalten, sowie das Atropin, eine brüchige, farblose, durchsichtige Masse bildet; beim stärkeren Erhitzen stösst es weisse, beinahe geruchlose Nebel aus; wird hierbei mit Vorsicht verfahren, so ist das Daturin fast vollständig und ohne Zersetzung sublimirbar, leicht wird es jedoch hierbei partiell zerstört, und erleidet dann dem Hyoscyamin ähnliche Veränderungen. Das Daturin ist zwar auch leicht zersetzbar, jedoch nicht in einem so hohen Grade, als die meisten übrigen organischen Basen; an der Luft auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es leicht, verbrennt unter Ausstossung weisser Nebel mit einer sehr hellen, russenden Flamme, und lässt eine glänzende, schwarze, vollkommen verschwindende Kohle; wässrige, feuerbeständige Alkalien zerstören es in der Wärme unter dem Hyoscyamin ähnlichen Zersetzungen, namentlich unter Entwickelung von Ammoniak; das Daturin hat, einigen im Kleinen damit angestellten Versuchen zufolge, beträchtliche Sättigungscapacität. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Daturin in 280 Theilen, in der Siedhitze in 72 Th. Wasser, die kochend heisse Lösung trübt sich, nachdem sie erkaltet, ohne dass jedoch Daturin heraus krystallisirt; nach einiger Zeit wird sie wiederum hell, und bei dem Verdampfen dieser Lösung an der Luft bildet das Daturin zuweilen eine farblose, unkrystallinische, eiweissähnliche Masse, erst später erzeugen sich an der Luft Krystalle. Von Alkohol wird das Daturin sehr leicht, ein Theil desselben in 3 Theilen, gelöst, und beim Verdampfen dieser Lösung bleibt es als eine glasartig-durchsichtige Masse zurück, sobald jedoch eine geistige Lösung mit Wasser vermischt wird, krystallisirt es in schönen Säulen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Theil Daturin von 21 Th. Aether gelöst, und bei dem Verdampfen einer derartigen Lösung bleibt gleichfalls anfänglich Daturin als ein durchsichtiges Aetherat zurück, welches jedoch nach einiger Zeit sich in schöne Krystalle umgestaltet. Platinchlorid fällt eine wässerige Lösung des Daturins nicht, dagegen fällt Goldchlorid eine solche stark weisslich, Gallustinctur fällt sie gleichfalls stark flockig, und Jodtinctur erzeugt in derselben kermesähnliche Verdickung, welche später nach Planta schwarzblaue Färbung annimmt. In conc. Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Daturin ohne Färbung löslich, die schwefelsaure Lösung schwärzt sich jedoch beim Erhitzen.

Durch Säuren wird das Daturin vollkommen neutralisirt, und bildet mit denselben die Daturinsalze, welche man direct durch Lösen des Alkaloids in verdünnten Säuren und Abdampfen dieser Lösungen bei mässiger Wärme erhält; sie krystallisiren, soweit sie überhaupt bekannt sind, leicht und ausgezeichnet schön, schmecken

widerlich scharf und bitterlich, wirken mit anhaltender Erweiterung der Pupille sehr giftig, und sind in Wasser, wie in Alkohol, leicht löslich. In der Hitze erleiden sie Zerstörung, und ihre wässerige Lösung verhält sich in mancher Beziehung gegen die oben angegebenen Reagentien eben so, wie die wässerige Lösung der reinen Base. Unorganische Alkalien, sowie kohlensaures Kali, fällen aus einer conc. wässerigen Lösung der Daturinsalze festes Daturin (Unterschied von Coniin und Nicotin). Der Niederschlag ist nach Planta im überschüssigen Fällungsmittel leicht löslich.

Kohlensaures Ammoniak, doppelt kohlens., sowie auch phosphorsaures Natron fällen nicht, Goldchlorid fällt schwefelgelb und krystallinisch, in Salzsäure nicht erheblich löslich, Platinchlorid fällt conc. Lösungen pulverig, der Niederschlag ballt sich rasch harzig zusammen und ist in Salzsäure leicht löslich. Quecksilberchlorid fällt nur ganz conc. Lösungen pulverig und weiss, und es ist dieser Niederschlag in Salzsäure, sowie in Salmiak, leicht löslich; Rhodankalium fällt nicht, Pikrinsäure bewirkt einen schwefelgelben, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Schwefelsaures Daturin ist nach einigen Angaben luftbeständig, und bildet sehr zarte, sternförmig vereinigte, atlasartig-glänzende Säulen. Planta konnte jedoch dieses Salz nicht krystallisirt erhalten.

Auch die Darstellung des salzsauren Daturins wollte Planta nicht glücken, er erhielt dasselbe, sowie das schwefelsaure Salz, nur als eine syrupartige Masse. Als er Goldchlorid in verdünnter Lösung tropfenweise zu einer conc. Lösung von Daturin in Salzsäure setzte und lebhaft umrührte, erhielt er Daturingoldchlorid, welches nach ihm folgende Formel besitzt: $C_{34} H_{23} N O_6$, H Cl, Au Cl_3. Es ist dieses Doppelsalz von schöner, goldgelber Farbe, schmilzt zwischen 90 — 100° C., und ist bei 160° C. noch nicht zersetzbar.

Eben so wie das Hyoscyamin möchte auch das Daturin ein sicheres, den jetzt gebräuchlichen Präparaten des Stechapfels ganz unbedenklich vorzuziehendes Arzneimittel abgeben.

Das Stramonin, ein von H. Trommsdorf in dem Stechapfelsamen neben dem Daturin aufgefundener, nicht alkalisch reagirender und mit Säuren keine Salze bildender Körper gehört nicht in die Reihe der organischen Basen, sondern unter die indifferenten Körper.

Capsicin.

Der Name Capsicin von *Capsicum* entnommen; letzteres kommt von dem griechischen *χαπτω* (beissen) wegen des brennenden Geschmackes, oder von *καψα* (Capsel) und *εἴκω* (ähnlich sein) wegen der kapselähnlichen Beere dieser Pflanze.

Unter dem Namen Capsicin stellte Bucholz ein äusserst scharf und brennend schmeckendes Weichharz aus dem spanischen Pfeffer dar. Reiner erhielt später Braconnot dieses Harz aus den Samenhülsen der genannten Pflanze auf folgende Weise: Man zieht dieselben mit Alkohol aus. Beim Verdampfen desselben scheidet sich ein stark gefärbtes, abzusonderndes Wachs ab. Nachdem dasselbe entfernt ist, wird die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Extracts verdampft, und mit Aether behandelt, in welchem das Capsicin gelöst wird. Nach dem Verdampfen des Aethers erscheint dasselbe als ein weicher, harzähnlicher, gelber Körper, welcher anfänglich balsamisch, dann sehr anhaltend und unerträglich brennend scharf schmeckt, und beim Erwärmen anfänglich schmilzt, später einen sogar bei der grössten Vertheilung zum Husten und Niesen reizenden Rauch ausstösst. An der Luft verhärtet dieser Körper nach und nach, er ist wenig in Wasser, dagegen unter rothbrauner Färbung leicht in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Kalilauge löslich, und wird durch Chlor gebleicht. Auch in Essig ist er ein wenig löslich, und erzeugt mit Baryt eine unlösliche Verbindung.

Witting erhielt diesen Körper noch reiner, und in seinen Haupteigenschaften mit den organischen Salzbasen congruirend. Das Witting'sche Capsicin ist pulverförmig, krystallisirbar, luftbeständig, weder in kaltem Wasser noch in Aether, wenig in heissem Wasser und Alkohol löslich. Es bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure krystallinische, in Wasser, jedoch nicht in Alkohol lösliche Salze, und wird aus seinen Lösungen durch Alkalien gefällt.

Aus dem Mitgetheilten erhellt zur Genüge, dass die beiden zuerst beschriebenen Körper auf keinen Fall den Alkaloiden zuzuzählen, und überhaupt von höchst zweifelhafter Beschaffenheit sind. Auch die Witting'schen Angaben sind dürftig, und seine Versuche bedürfen der Wiederholung. Lauderer konnte 1853 bei einer Analyse des *Capsicum annuum* zwar einen ausserordentlich heftig, ja sogar tödtlich wirkenden, in Essigsäure und andern verdünnten Säuren löslichen, durch Alkalien aus diesen Lösungen ausscheidbaren Körper erhalten, welcher jedoch, zahlreicher Versuche ungeachtet, mit Säuren keine krystallinische Verbindungen darstellte.

IV. Unterabtheilung der Abtheilung IV.

In den Strychnaceen vorkommende Basen.

Strychnin.

Name von *Strychnos*, letzteres von *στρυχνος* oder *στρυφνος* von *στρυφειν* (umreissen, umdrehen) bezüglich auf die narcotische Wirkung.

Die neueste Formel des Strychnins ist nach Nicholson und Abel: $C_{42} H_{22} N_2 O_4$.

					In 100 Theilen:
42 At.	Kohlenstoff		3150	252	75,44
22 „	Wasserstoff		275	22	6,58
2 „	Stickstoff		350	28	8,38
4 „	Sauerstoff		400	32	9,60
1 „	Strychnin	=	4175	334	100,00

Gerhardt und Will stellen folgende Formel auf: $C_{44} H_{24} N_2 O_4$.

					In 100 Theilen:
44 At.	Kohlenstoff		3300	264	75,86
24 „	Wasserstoff		300	24	6,89
2 „	Stickstoff		350	28	8,05
4 „	Sauerstoff		400	32	9,20
1 „	Strychnin	=	4350	348	100,00

Die Gmelin'sche Formel ist: $C_{44} H_{22} N_2 O_4$.

Die Regnault'sche Formel: $C_{44} H_{22} N_2 O_4$.

Pelletier und Dumas fanden 1823 folgende procentische Zusammensetzung des Strychnins:

C	78,52
H	6,43
N	8,86
O	6,02
	99,83

Pelletier und Caventou entdeckten 1818 das Strychnin, bald nach denselben stellte es Pettenkofer dar.

Das Strychnin kommt an Milchsäure (Igasursäure?) gebunden, und mit Brucin gemeinschaftlich in mehreren Arten der Gattung Strychnos vor. Namentlich wird es in *Strychnos Nux vomica*, den Früchten und der Rinde derselben, welche letztere nach Berzelius die sogenannte falsche Augustura ist, ferner in *St. Jgnatii* und *St. colubrina* (dem Schlangenholz) angetroffen. Dessgleichen ist es Bestandtheil des Pfeilgiftes der Indianer auf Borneo, und wird von denselben *Upas Tieuté* oder *Woorara* genannt.

Man hat sehr viele Bereitungsarten zu der Darstellung des Strychnins in Vorschlag gebracht, die grösste Schwierigkeit bei diesem Processe beruht auf der vollständigen Trennung des Brucins vom Strychnin.

Darstellungs-Methode: Ignatiusbohnen (die Früchte von *St. Iguatii* oder *Ignatia amara*), in welchen nur sehr wenig Brucin enhalten ist, werden geraspelt und mit Aether so lange ausgezogen, als derselbe

noch Fett aufnimmt. Dann kocht man einigemal bis zur Erschöpfung mit Alkohol, entfernt letzteren durch Destillation und Abdampfen, zieht den Rückstand mit Wasser aus, und kocht mit Bittererde oder versetzt mit wässerigem Kali. Das gefällte Strychnin wird ausgewaschen, getrocknet, und mit absolutem Alkohol gekocht, welcher das Strychnin löst. Nach dem Filtriren krystallisirt aus dem mit wenig Wasser versetztem Filtrat Strychnin. Es ist dieses die ursprüngliche Methode von Pelletier und Caventou.

Aehnlich verfahren die genannten Chemiker mit den Krähenaugen, nur fällen sie aus den wässerigen Auszügen derselben die färbenden und öligen Theile durch essigsaures Bleioxyd, und entfernen sodann, nach dem Abfiltriren des Niederschlages, durch Schwefelwasserstoff das Blei. Die weitere Behandlung ist im Allgemeinen, wie so eben angegeben. Auch kann man nach Pelletier und Caventou die Behandlung mit Bleisalz unterlassen, und die von Fett durch Filtriren befreiten Auszüge sogleich mit Bittererde behandeln. In den Mutterlaugen und Abwaschwassern ist etwas Strychnin, vorzugsweise aber Brucin, enthalten.

Eine sehr vortheilhafte Bereitungsart des Strychnins aus den Krähenaugen ist folgende. Die eben genannten Samen werden mit Wasser, dem der 8te Theil der in Arbeit genommenen Krähenaugen Schwefelsäure zugesetzt ist, dergestalt in einem eisernen Kessel 24 — 36 Stunden lang gekocht, dass die Krähenaugen immer bedeckt sind, wodurch eine vollkommene Erweichung derselben eintritt, und dann gepresst, oder man mahlt die Krähenaugen zwischen steinernen Walzen zu einem Brei, welches leicht und schnell von Statten geht, presst denselben scharf aus, kocht nochmals mit Wasser und presst wiederum. Sämmtliche vereinigte Flüssigkeiten werden weiter mit überschüssigem Aetzkalk versetzt, die dunkle Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag ausgepresst. Letzterer wird zweimal mit einer entsprechenden Menge Alkohol von 85% in der Hitze behandelt, der Alkohol abdestillirt, und das Zurückbleibende dem Erkalten überlassen. Die Flüssigkeit wird von dem entstandenen Niederschlag, unreinem Strychnin, abgegossen. Letzteres wird so lange mit Alkohol, als dieser noch starke Färbung annimmt, abgespült, und das als weissgraues Pulver erhaltene, reinere Strychnin durch abermaliges Kochen mit Alkohol und Versetzen mit Blutkohle vollständig gereinigt. Aus der kochend heiss filtrirten Flüssigkeit schiesst reines Strychnin an. Aus der Mutterlauge, den Abwaschflüssigkeiten u. s. w. ist der Rest des Strychnins dadurch darzustellen, dass man Alles verdampft, den Rückstand mit Essigsäure behandelt, mit animalischer Kohle entfärbt, und mit Ammoniak fällt. Der Nieder-

schlag muss nach einigen Tagen gesammelt, und so lange mit Wasser gekocht werden, als aus der erkalteten Flüssigkeit noch Brucin anschiesst. Das Ungelöste ist Strychnin, welches weiter durch Lösen in heissem Alkohol, Erkalten und Verdunsten im krystallisirten Zustande dargestellt werden kann. Aehnlich kann auch mit den Ignatiusbohnen und der falschen Augustura verfahren werden (Merck).

Krähenaugen werden mit Branntwein von 0,94 spec. Gewicht in der Blase einmal ausgekocht, und die Flüssigkeit abgegossen. Hierauf werden die Krähenaugen getrocknet und pulverisirt, was jedoch schwierig gelingt, wenn schon das einmalige Auskochen die Operation etwas erleichtert. Das Pulver wird noch 2—3 mal mit Branntwein ausgekocht, und, nachdem sämmtliche Flüssigkeiten vereinigt sind, der Weingeist durch Destillation entfernt. Den Rückstand verdampft man so weit, bis er $1\frac{1}{2}$ Theile der in Arbeit genommenen Krähenaugen beträgt, und versetzt hierauf so lange mit essigsaurem Bleioxyd, als noch ein Farbstoff, Fett, organische Säuren u. s. w. enthaltender Niederschlag entsteht. Nachdem der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen ist, wird die filtrirte Flüssigkeit so lange abgedampft, dass von 16 Unzen der angewandten Krähenaugen etwa 6—8 Unzen Flüssigkeit zurückbleiben. Weiter fügt man zu derselben 2 Drachmen Bittererde, und lässt einige Tage lang digeriren, damit der Niederschlag sich vollständig absondern kann. Letzterer wird auf Leinwand gesammelt, ausgedrückt, mit wenig kaltem Wasser abgespült, getrocknet, und mit Alkohol von 0,83 spec. Gewicht vollständig ausgezogen. Nachdem der Weingeist abdestillirt ist, sondert sich das Strychnin als ein weisses, krystallinisches Pulver ab, während das Brucin grösstentheils in der Mutterlauge mit etwas Strychnin zurückbleibt. Das ausgeschiedene Strychnin ist jedoch nicht vollkommen frei von Brucin; um es vollständig zu reinigen, löst man in verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Sättigung, und verdampft die Lösung bei gelinder Wärme zur Krystallisation. Salpetersaures Strychnin schiesst zuerst in kleinen, ganz weissen, fadenartigen Krystallen an, später krystallisirt salpetersaures Brucin in grossen, harten, vierseitigen Krystallen. Es bleibt eine gummiartige Masse zurück, welche bei abermaligem Behandeln mit etwas Bittererde und Weingeist noch etwas Brucin liefert. Aus dem salpetersauren Strychnin fällt man am besten durch Ammoniak oder Bittererde das Strychnin. 16 Unzen Krähenaugen liefern, nach dieser Methode behandelt, 20 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin (Wittstock).

Nach Duflos zieht man geraspelte Krähenaugen mit Alkohol von 80%, der durch $\frac{1}{256}$ Schwefelsäure von 1,63 spec. Gewicht

angesäuert ist, einigemal aus, digerirt diese Auszüge mit Knochenkohle, filtrirt, und entfernt den Weingeist durch Destillation. Den Rückstand verdampft man so weit, dass er die Hälfte des Gewichtes der verarbeiteten Krähenaugen beträgt, versetzt mit hinreichend Wasser, fügt zu der Flüssigkeit unter starkem Umrühren doppelt kohlensaures Kali, bis sie einigermaassen alkalisch reagirt, filtrirt, fällt das Filtrat mit Aetzkali, und sammelt den Niederschlag nach 24 Stunden auf einem Filter. Weiter muss mit Wasser abgespült, getrocknet, zerrieben, und unter öfterem Schütteln mit dem vierfachen Gewichte wasserfreien Alkohols behandelt werden. Nach einigen Stunden muss filtrirt und die Operation wiederholt werden. Hierauf kocht man das getrocknete Ungelöste einigemal mit Wasser, bis das erkaltete Filtrat auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure durch rothe Färbung keinen Brucingehalt mehr anzeigt. Das zurückbleibende Strychnin ist mit Alkohol weiter, wie bereits angegeben, zu behandeln.

Krähenaugen werden einigemal mit Wasser, welches schwach mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, ausgezogen, diese Auszüge behandelt man unter stetem Umrühren mit überschüssigem Kalkhydrat, versetzt die Mutterlauge abermals mit etwas Säure, und verdampft bis auf einen geringen Rückstand, welcher abermals mit Kalk zu zerlegen ist. Die Niederschläge müssen weiter mit kochendem Alkohol behandelt, und der Weingeist von der filtrirten Flüssigkeit abdestillirt werden. Das so erhaltene Strychnin ist durch Binden an eine Säure, etwa Salpetersäure, Versetzen mit Thierkohle u. s. w. zu reinigen, und das erhaltene salpetersaure Strychnin, wie oben angegeben, durch ein Alkali zu zerlegen (Ferrari).

Ebenso kann man im Kleinen die Krähenaugen fein raspeln, mit Wasser dergestalt anfeuchten, dass sie stark zusammenballen, dann einige Zeit in der Kälte anziehen lassen, und hierauf mit kaltem Wasser in der Real'schen Presse ausziehen. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die Masse gleichförmig verbreitet, und durchaus locker angehäuft in die Presse gebracht werde, damit das Wasser, wie dieses immer bei der Presse geschieht, langsam durchdringe, es muss so lange Wasser durchlaufen, als dasselbe noch einen mässig bittern Geschmack zeigt. Der Auszug ist weiter bis zur Trockne abzudampfen, und mit Weingeist bis zur Erschöpfung zu digeriren. Das Filtrat wird durch Verdampfen möglichst in die Enge gebracht, mit reiner Bittererde versetzt, digerirt, bei mässiger Wärme beinahe bis zur Trockne abgedampft, dann mit kaltem Wasser abgespült, und durch Einschlagen zwischen Fliesspapier und Pressen die Feuchtigkeit meistens entfernt. Der trockne Rückstand wird mit warmem Weingeist so lange behandelt, als dieser noch etwas löst, und die

filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das so erhaltene, noch brucinhaltige Strychnin reinigt man durch Auskochen mit Wasser oder Behandeln mit Salpetersäure, wie dieses oben angegeben. Auch durch schwachen Weingeist, welcher das Brucin löst, kann eine Reinigung des Präparats erzielt werden. Jedenfalls ist das Strychnin durch Lösen in starkem Alkohol und Umkrystallisiren zu reinigen.

Nach Corriol hat man die Krähenaugen kalt mit Wasser auszuziehen, und zwar vermittelst einer dreimaligen, jedesmal 8 Tage dauernden Operation. Robiquet ist nicht mit diesem Verfahren einverstanden, indem er den sehr wohl begründeten Einwurf macht, dass ein derartiger Auszug leicht partiell durch die Gährung verdorben werden könne. Robiquet verdampft den Auszug bis zur Consistenz eines Syrups, versetzt mit Alkohol, entfernt den Weingeist durch Destillation von dem Filtrat, und zieht den bis zur Extractdicke verdampften Rückstand mit Wasser aus. Aus diesem Auszug wird das Fett durch Filtration abgeschieden, und das erwärmte Filtrat mit überschüssiger Kalkmilch versetzt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag muss weiter mit starkem Alkohol ausgezogen, filtrirt und verdampft werden. Das so dargestellte unreine Strychnin muss nochmals mit schwachem Alkohol macerirt werden, wodurch Brucin und färbende Theile entfernt werden. Endlich ist die Reinigung des Strychnins durch Lösen in starkem, siedendem Alkohol u. s. w. zu vollenden. Bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung erhält man Strychnin in ausgezeichnet schönen Krystallen.

Eine ähnliche Darstellungs-Methode ist von Henry vorgeschlagen worden. Derselbe kocht gepulverte Krähenaugen einigemal mit Wasser, verdampft die Auszüge bis zur Consistenz eines Syrups, versetzt mit überschüssigem Kalkhydrat, behandelt die Masse bis zur Erschöpfung mit Weingeist, und entfernt aus dem Filtrat den Alkohol durch Destillation. Das Strychnin lässt sich durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren reinigen. Besser noch ist es, das Alkaloid zuerst in verdünnter Salpetersäure zu lösen, die Flüssigkeit mit Thierkohle zu entfärben, durch Ammoniak zu fällen, und den gut ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Alkohol zu lösen. Man erhält so vollkommen reines Strychnin als weisses Pulver.

Ein dem Merck'schen ähnliches Verfahren zur Darstellung des Strychnins schlägt Henry, ein dem Wittstock'schen ähnliches Neuhaus vor.

Ein Kilogramm pulverisirter Krähenaugen gibt nach Henry, Pelletier und Caventou 5—6 Gramm Strychnin.

Die Theorien der verschiedenen Darstellungs-Methoden des Strych-

nins sind mit dem, was bei der Bereitung des Morphiums angegeben ist, dem Wesentlichen nach zusammenfallend. Wegen ihrer Härte und Zähigkeit sind die Krähenaugen schwer zu zerkleinern; diesem Uebelstand zu begegnen, kocht Merck dieselben anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure, durch welches Verfahren der harte Schleim nicht nur in Zucker umgestaltet wird, sondern auch eine vollständige Erweichung der Faser eintritt. Das Strychnin ist, wie schon bemerkt, an Milchsäure (Igasursäure?) gebunden, Alkalien scheiden es, als in Wasser sehr schwerlöslich, ab, und die weiteren Reinigungs-Methoden möchten keiner Erklärung bedürfen. Die Reinigung des Strychnins vom Brucin ist auf die leichtere Löslichkeit des letztern in Wasser, wie auch in wässerigem Alkohol, und die leichtere Löslichkeit des salpetersauren Brucins gegründet.

Das Strychnin schiesst beim freiwilligen Verdunsten einer weingeistigen Lösung, welche mit ein wenig Wasser verdünnt ist, meistens in kleinen, blendend weissen, zugespitzten, vierseitigen Säulen oder eingedrückten vierseitigen Pyramiden, bisweilen auch in regelmässigen, glänzenden Oktaëdern an, beim schnellen Verdampfen und Erkalten einer solchen Lösung bildet es jedoch ein weisses, körniges Pulver. Es ist luftbeständig und geruchlos, aber durch einen unangenehmen, ausserordentlich bittern, hinterher etwas metallischen Geschmack charakterisirt. In Wasser löst es sich äusserst schwierig, kochendes Wasser löst $^1/_{2500}$, kaltes nur $^1/_{6667}$ desselben auf, wird diese kalte Lösung noch mit 100 Th. Wasser versetzt, so ist noch deutlich ein bitterer Geschmack wahrnehmbar. In wasserfreiem Alkohol ist das Strychnin nicht löslich, löslich ist es jedoch in demselben, sobald er nur etwas Wasser enthält, nach Duflos lösen sich in 100 Th. Alkohol von 0,889 spec. Gewicht 5 Th. Strychnin, in flüchtigen und fetten Oelen ist es gleichfalls löslich, und aus einer derartigen, in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt beim Erkalten ein Theil Strychnin aus. Aether äussert kaum einige Wirkung auf Strychnin, ätzende Alkalien lösen es nicht. Nach Bouchardat lenkt das Strychnin das polarisirte Licht nach links, und zwar in einem doppelt so hohen Grade, als das Brucin. In höherer Temperatur schmilzt und verflüchtigt sich das Strychnin nicht, seine Zersetzung beginnt etwa bei 312° bis 315°, der trockenen Destillation unterworfen, gibt es eine schwarze, sich aufblähende Kohle nebst den gewöhnlichen Producten stickstoffhaltiger Körper.

Ganz reines Strychnin wird in conc. Salpetersäure mit gelber oder grünlichgelber Färbung gelöst, enthält jedoch dasselbe nur eine Spur Brucin, so wird es augenblicklich schön amaranthroth, später gelb gefärbt. Wenn man nach Eugene Marchand etwas Strych-

nin mit wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure, welche 1% Salpetersäure enthält, zusammen reibt, so verschwindet dasselbe ohne Farbänderung, wird jedoch nur eine Spur braunes Bleihyperoxyd zu der Lösung gefügt, so entsteht alsbald eine prächtig blaue, rasch ins Violette, dann ins Rothe, endlich ins Zeisiggrühe übergehende Färbung; sehr geringe Quantitäten Strychnin werden auf diese Weise nachgewiesen, wenn man dasselbe mit etwas Bleihyperoxyd zusammen reibt, und dann einen Tropfen Säure darauf fallen lässt. Nach Marchand soll durch diese Reaction sogar noch 0,00005 Gr. Strychnin in einer Lösung nachzuweisen sein. Bodmann bestätigt gleichfalls mit ihm die Deutlichkeit und Empfindlichkeit dieser Reaction, welche sie in einer Lösung von 12 Gr. Milch und ½ Milligramm Strychnin hervorbrachten. Nach Otto äussert sich dieselbe Reaction noch schöner und deutlicher, wenn eine Lösung des Strychnins in conc. Schwefelsäure mit einer sehr kleinen Menge einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt wird. Wenn Strychnin mit einem Ueberschusse von Salpetersäure versetzt, und dieses Gemisch 24 Stunden der Ruhe überlassen wird, so entsteht pistacingrüne Färbung, und Wasser fällt ein schwefelgelbes, beim Erhitzen sehr rasch, jedoch ohne Feuerentwicklung zersetzbares Pulver (Gerhardt). Wenn Strychnin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure auf die beim Cinchonin angegebene Weise behandelt wird, so erhält man ein braungelbes Pulver von einem bittern Geschmacke, welches selbst in kochendem Wasser und Alkohol nur wenig, dagegen leichter in Aether und verdünnten Säuren löslich ist. Dieser von E. Marchand entdeckte Körper verhält sich entschieden als Säure, er sättigt vollkommen das Kalihydrat, und wird durch Schwefelsäure wiederum gefällt. Das Kalisalz desselben wird weder durch Kupfer- noch Eisensalze, wohl aber durch Blei und Silbersalze gefällt.

Wird eine aus 3 Th. Strychnin, 1 Th. fein zerriebenem chlorsaurem Kali und ein wenig Wasser bestehende Mischung mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt, so erfolgt alsbald lebhafte Reaction, wird das Gemisch weiter mit 8—10 Th. Wasser einige Zeit lang im Sieden unterhalten, so scheidet sich bei nicht vollständiger Zersetzung während des Erkaltens reines oder schwefelsaures Strychnin ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nach Rousseau eine eigenthümliche Säure, die Strychninsäure, welche durch Verdunsten bis zum Krystallisationspunkte erhalten werden kann, und welche nach dem Krystallisiren durch Abspülen mit Weingeist gereinigt werden muss. Sie bildet feine, farblose, sauer, aber nicht bitter schmeckende, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche, nicht flüchtige Nadeln. Mehrere ihrer Salze sind leicht krystallisirbar. Das

Kalisalz schiesst in vierseitigen Säulen an, das Kupferoxydsalz bildet grüne, rhombische Säulen und das Eisenoxydsalz eine rothe, zerfliessliche Masse.

Durch Chlorgas erleidet das Strychnin alsbaldige Zersetzung. Wenn man Strychnin oder ein Strychninsalz in Wasser fein vertheilt, und Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, so bildet sich unter Temperaturerhöhung Salzsäure, und es entsteht beim Einleiten einer jeden Blase des Gases in der Flüssigkeit eine sehr weisse, flockenartige Masse, welche sich gleichsam als Schaum in der Flüssigkeit verbreitet, Pelletier schlägt demzufolge das Chlorgas als ein ganz vorzügliches Reagens auf Strychnin vor. Spuren von Strychnin können auf die oben vorgeschlagene Weise ermittelt werden. Nur Eiweiss und Gallerte zeigen unter sämmtlichen organischen Körpern ein ähnliches Verhalten gegen Chlor, da aber letztere Niederschläge in Alkohol und Aether unlöslich, der durch Chlor in der Strychninlösung und Strychninsalzen hervorgebrachte Niederschlag aber in den eben genannten Körpern löslich ist, so können selbst bei gemeinschaftlichem Vorkommen von Strychnin, Eiweiss und Gallerte die Niederschläge von einander getrennt, und das Strychnin mit evidenter Gewissheit nachgewiesen werden (Pelletier). Enthält das Strychnin Brucin, so ist die eintretende Färbung roth. Demgemäss lassen sich durch Chlor auch kleine Quantitäten von Brucin in dem Strychnin nachweisen. Bei fortgesetztem Einströmen des Chlorgases erfolgt eine totale Zersetzung des Strychnins, es entsteht ein neues Product, welches nach dem Abspülen mit Wasser durch Lösen in Aether zu reinigen ist, beim freiwilligen Verdampfen dieser Lösung krystallisirt es in Blättchen. Der auf diese Weise entstandene Körper ist im feuchten Zustande glänzend, und zeigt nach dem Trocknen grünliche Färbung, hat gewürzhaften, wenig bitteren Geschmack, und ist in Wasser kaum löslich. Er verbindet sich nicht mit Säuren, wird durch dieselben nicht neutralisirt, zeigt überhaupt keine basischen Eigenschaften, schmilzt nicht beim Erhitzen, schwärzt sich bei 150°, und wird unter Ausstossung salzsaurer Dämpfe verkohlt. In Weingeist ist er leicht löslich, und krystallisirt in feinen, beinahe microscopischen Nadeln aus dieser Lösung. Seine Bestandtheile sind nach Pelletier: $N_{5{,}19}$ $C_{50{,}16}$ $H_{4{,}74}$ $O_{15{,}11}$ $Cl_{24{,}50}$ $= N\ C_{44}\ H_{22}\ O_{5}\ Cl_{2}$ (?). Nach Regnault enthält er 2% Kohlenstoff und 1% Wasserstoff weniger, dagegen mehr Chlor. Es bedarf noch weiterer Ermittelung, ob dieser Körper einfach durch Substitution entsteht. Nach Laurent entsteht bei der Einwirkung eines Chlorstromes auf eine warme Lösung von salzsaurem Strychnin rosenrothe Färbung, und es lagert sich eine harzähnliche Substanz ab. Wird dieselbe abfiltrirt und

Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, gechlortes Strychnin, welcher mit Schwefelsäure neutralisirt ein krystallinisches Salz von folgender Zusammensetzung bildet: $C_{44} H_{43} N_2 O_4 Cl_2$, $S O_4 H + 7 H O$. Dieses schwefelsaure gechlorte Strychnin ist dem schwefelsauren Strychnin analog.

Mit dem Jod geht das Strychnin nach Pelletier eine Verbindung ein. Wird 1 Th. Jod mit 2 Th. Strychnin und etwas Wasser zusammen gerieben, und die rothbraune, in kaltem Wasser kaum lösliche, kochendes Wasser schwach rosenroth färbende Masse mit Alkohol gekocht, so enthält die gelbbraune Lösung jodwasserstoffsaures Strychnin, und es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit Jodstrychnin in kleinen, blätterigen, gelben, dem Musivgold ähnlichen Krystallschuppen aus. Beim weiteren Verdampfen der Flüssigheit schiessen noch mehrere Krystalle von Jodstrychnin an, bei fortgesetztem Verdampfen der Flüssigkeit zeigen sich zuletzt weisse, nadelförmige Krystalle von jodwasserstoffsaurem Strychnin. Die wässerigen Lösungen der durch Zusammenreiben erhaltenen rothbraunen Masse enthalten gleichfalls, obschon in geringer Menge, die Krystalle beider Körper. Das Jodstrychnin besteht nach Regnault aus 1 At. Strychnin und 3 At. Jod, nach Pelletier aus 1 At. Strychnin und 2 At. Jod, und in procentischer Zusammensetzung nach letzterem aus 34,70 Jod und 65,30 Strychnin. Das Jodstrychnin schmeckt anfangs schwach, später jedoch bitter und adstringirend, ist wenig in kaltem, wie in heissem Wasser, gar nicht in Schwefeläther, leicht in kochendem Alkohol von 36° Cartier, hingegen in Weingeist von 40° Cartier wenig löslich. Es ist bei jeder Temperatur, welche geringer ist, als eine solche, wobei es zersetzt wird, unschmelzbar, und brennt auf dem Platinbleche unter Entwickelung von Jod und ähnlichen Erscheinungen, wie die organischen Salzbasen überhaupt, ab. Kali und Natron entziehen ihm bei Mitwirkung der Wärme Jod und bilden Jodüre, wobei gleichzeitig das Strychnin partiell abgeschieden wird, Ammoniak jedoch äussert weder in der Kälte noch Wärme Einwirkung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Jodstrychnin dergestalt zerlegt, dass neben frei werdendem Jod ein Strychninsalz gebildet wird, aus welchem Ammoniak unverändertes Strychnin niederschlägt (Pelletier, Regnault, Bouchardat). Concentrirte Säuren wirken schon in der Kälte, rascher und kräftiger noch in der Wärme zersetzend auf das Jodstrychnin. Bei der abwechselnden Einwirkung alkalischer und saurer Lösungen erfolgt endlich vollständige Zersetzung (Pelletier).

Eine conc. Lösung von salzsaurem Strychnin gibt bei der Behandlung mit Brom zwei Producte, einen harzigen Niederschlag und

ein in der Lösung bleibendes, Ammoniak fällt aus der Lösung einen weissen Niederschlag, welcher nach Laurent als einfach gebromtes Strychnin mit unzersetztem Strychnin zu betrachten ist.

Beim Erhitzen des Strychnins mit Kalihydrat zerfällt es in Chinolin, Wasserstoffgas und Kohlensäure (Gerhardt).

Das Strychnin gehört nicht nur unter die stärksten organischen Salzbasen, sondern kann überhaupt als Typus derselben betrachtet werden. Es reagirt auf Pflanzenfarben sehr deutlich alkalisch, und sättigt nicht nur die Säuren vollkommen, sondern scheidet auch die meisten unorganischen Basen aus ihren Verbindungen, und bildet gern Doppelsalze. Das Strychnin verhält sich nach Planta gegen Reagentien, wie folgt: Reines und kohlensaures Kali, sowie auch Ammoniak, erzeugen pulverförmige, später in feine Krystallnadeln übergehende, im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht merklich lösliche Niederschläge, doppelt kohlensaures Kali bewirkt eine aus sehr kurzen, dünnen, verfilzten Nadeln bestende, und phosphorsaures Natron eine körnig krystallinische, leicht in Chlorwasserstoff lösliche Fällung. Chlorgold fällt röthlichgelb, Platinchlorid feinkörnig, gelb und dicht, welcher letztere Niederschlag in Salzsäure wenig löslich ist. Sublimat erzeugt einen dichten, pulverigen, später gallertartig werdenden, in Salmiak und Salzsäure kaum löslichen Niederschlag, in einer Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Strychnin entsteht jedoch derselbe nur auf Zusatz von Kochsalz. Nach Artus löst sich dieser Niederschlag auf Zusatz von Wasser vollständig wieder auf, und es soll diese Reaction überhaupt nur in concentrirteren Strychninlösungen Statt finden.

Nach meinen eigenen Versuchen ist das Verhalten des Strychnins und der Strychninsalze gegen Quecksilberchlorid, folgendes: Eine möglichst conc. alkoholische Lösung des reinen Alkaloids wird auf Zusatz einer aus 1 Th. Quecksilberchlorid und 6 Th. Alkohol bereiteten Lösung alsbald weissgelblich getrübt, und nach 24 Stunden hatte sich ein nicht unbeträchtlicher, flockiger, weissgelblicher Niederschlag abgesondert, welcher sich schon in der Kälte sowohl in Chlorwasserstoff, als auch in Salmiak mit Leichtigkeit löste. Eine alkoholische, möglichst conc. Lösung des salpetersauren Strychnins erleidet auf Zusatz einer Sublimatlösung von der angegebenen Stärke weder alsbald, noch nach Verlauf von längerer Zeit irgend eine Veränderung, dagegen eine conc. wässerige Lösung des genannten Strychninsalzes, mit einer aus 1 Th. Quecksilberchlorid und 12 Th. Wasser bereiteten Lösung versetzt, alsbald weisslich getrübt wurde, ohne dass ein vorheriger Zusatz von Chlornatrium, wie dieses Artus angibt, erforderlich gewesen wäre. Nach 24 Stunden hatte sich

ein weisslicher, flockiger Niederschlag abgelagert, welcher in Chlorwasserstoff, Chlor-Ammonium und destillirtem Wasser sehr leicht wiederum gelöst würde.

Jodkalium und Rhodankalium fällen die Strychninsalze dicht und krystallinisch, Jodtinctur kermesfarben, Pikrinsäure schwefelgelb und Gallustinctur schlägt selbst aus verdünnten Lösungen einen dichten, in Chlorwasserstoff unlöslichen Körper nieder. Eine Lösung in Salpetersäure färbt sich beim Kochen gelb, und auf Znsatz von Zinnchlorür rothbraun. Mangansaures Kali färbt nach Artus die Strychninsalze graulich, Eisensalze verhalten sich nach demselben indifferent (Unterscheidungsmerkmal von Morphium). Wenn man conc. Lösungen von Strychninsalzen mit etwas Weinsteinsäure versetzt, und hierauf doppelt kohlensaure Alkalien hinzufügt, so entsteht alsbald ein krystallinischer Niederschlag, und die Flüssigkeit enthält kein Strychnin mehr. In verdünnten Lösungen, welche eine grosse Menge Weinsäure enthalten, erscheint derselbe in langen, dünnen Krystallen erst nach 5 — 10 Minuten. Nach und nach vermehren sich diese Krystalle, und endlich krystallisirt alles in der Flüssigkeit enthaltene Strychnin aus (Oppermann). Die Strychninsalze sind vorzugsweise von Regnault untersucht worden. Man erhält sie durch Lösen des Strychnins in verdünnten Säuren und äusserst vorsichtiges Verdunsten dieser Lösungen. Sie sind meistens krystallisirbar, leicht in Wasser löslich, überaus bitter schmeckend und beim Erhitzen sind einige derselben etwas flüchtig (Ferrari).

Salzsaures Strychnin (Str, H Cl). Nach Nicholson und Abel besitzt es im krystallisirten Zustand folgende Formel: $C_{42} H_{22} N_2 O_4$, H Cl + 3 aq. Es bildet warzenförmig zusammen gruppirte, an der Luft undurchsichtig werdende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, seine Lösung verhält sich neutral. Beim Erhitzen des Salzes bis zur beginnenden Zersetzung des Strychnins entbindet sich Salzsäure. Mit Chlorquecksilber, Palladiumchlorür, Goldchlorid, Cyanquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxyd bildet das salzsaure Strychnin weisse, flockige, bei verdünnten Lösungen krystallinische Niederschläge (Winckler). Das durch Cyanquecksilber gefällte Doppelsalz bildet nadelförmige, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Formel nach Kohl und Swoboda: $C_{42} H_{22} N_2 O_4$, H Cl + C_2 N Hg. Nach Brandis bildet dieses Doppelsalz farblose, perlmutterglänzende, meist rechtwinklig-vierseitige Tafeln, seltener breite Prismen und hat folgende Formel: Str H Cl + Hg Cy. Das gelbe Platindoppelsalz gleicht im krystallisirten Zustande dem Musivgold, und hat nach Nicholson und

Abel folgende Formel: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl, PtCl_2$. Es enthält 17,82% Platin = 1 At. $PtCl_2$.

Das hydojodsaure Strychnin enthält kein Krystallwasser, ist durch directe Verbindung, und, da es überhaupt eins der in Wasser am wenigsten löslichen Strychninsalze ist, auch durch doppelte Zersetzung löslicher Strychninsalze mit Jodkalium darstellbar. Es bildet sehr bitter schmeckende, kleine, weisse Blättchen oder platte Nadeln, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, und ist in Alkohol leichter, als in Wasser, löslich (Pelletier). Seine procentische Zusammensetzung ist nach demselben: H Jd 26,31 Str 72,30. Nicholson und Abel geben folgende neuere Formel: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HJd$.

Einfach schwefelsaures Strychnin ($Str\,HO + SO_3 + 7HO$) krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen, rectangulären Säulen oder Würfeln, nach Nicholson und Abel in grossen, vierseitigen Prismen, welche an der Luft verwittern, und ihr Krystallwasser = 13,7% bei höherer Temperatur verlieren. Beim Erhitzen schmilzt dieses Salz anfänglich in seinem Krystallwasser, wird später nach dessen Verdampfung wiederum fest, und verflüchtigt sich partiell ohne Zersetzung. In Wasser löst es sich schwieriger als das salzsaure Salz, die Lösung verhält sich neutral. Formel nach Nicholson und Abel: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HSO_4$.

Saures schwefelsaures Strychnin erhält man beim Versetzen des vorigen Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, es bildet lange, dünne Nadeln von einem bitteren und sauren Geschmack, welchen durch Aether die überschüssige Säure entzogen werden kann. Es zeigt sehr saure Reaction, und seine Formel ist nach Nicholson und Abel $C_{42}H_{22}N_2O_4, 2HSO_4$. Beim Kochen des Strychnins mit schwefelsaurem Kupferoxyd wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines Theiles Kupferoxyd, beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit ein in langen, grünen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz erhalten.

Einfach salpetersaures Strychnin ($Str\,HO + NO_5$) wird durch vollständige und genaue Sättigung des Strychnins mit verdünnter Salpetersäure erhalten, und bildet beim Verdunsten dieser Lösung perlmutterglänzende, büschelförmig-vereinigte Nadeln, welche leichter in warmem, als in kaltem Wasser, spärlich in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind. Beim Erhitzen dieses Salzes über 100° bläht es sich unter gelber Färbung auf, verpufft hierauf, und verkohlt sich unter Feuerentwickelung mit Hinterlassung von Kohle. Formel nach Nicholson und Abel: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HNO_6$.

Saures salpetersaures Strychnin wird dargestellt, wenn zu der lauwarm gesättigten Lösung des neutralen Salzes noch etwas Salpetersäure gefügt wird, nach dem Erkalten krystallisiren feine, beim

Trocknen roth werdende und beim Erhitzen unter Feuerentwickelung verpuffende Nadeln aus.

Beim Kochen einer Lösung von Parabansäure mit Strychnin schiessen aus der heiss filtrirten Lösung lange, platte, gelbliche Prismen von kleesaurem Strychnin an.

Ein oxalursaures Strychnin scheint nicht zu existiren, es ist nach Elderhorst wahrscheinlich, dass das oxalursaure Strychnin beim Erhitzen seiner Lösung sogleich in kleesaures Strychnin und kleesauren Harnstoff zerfällt.

Hippursaures Strychnin. Eine in der Siedhitze gesättigte Lösung von Hippursäure krystallisirt beim Versetzen mit Strychnin nicht. Beim Verdunsten wird sie syrupförmig, und bildet später eine ziemlich feste, amorphe, durchsichtige Masse, welche erst nach Monaten microscopische, weisse, warzenförmig-vereinigte Nadeln bildet (Elderhorst).

Jodsaures Strychuin bildet lange, perlmutterartig-glänzende, dem Cyanquecksilber ähnliche Nadeln. Man erhält es durch doppelte Zersetzung des jodsauren Baryts mit schwefelsaurem Strychnin (Pelletier), sowie auch durch directe Verbindung, wobei jedoch ein Ueberschuss von Jod sorgfältig zu vermeiden ist, worauf schon Serullas aufmerksam macht.

Procentische Zusammensetzung nach Pelletier:

Berechnet	Gefunden
41,18 Jodsäure	41,64
58,82 Strychnin	58,36
100	100

Phosphorsaures Strychnin ($2 Str HO, PhO_5$ nach Nicholson, $1 Str + 1 HO + 1 PhO_5$ nach Regnault) sondert sich beim Kochen des Strychnins in heisser verdünnter Phosphorsäure nach dem Erkalten in kleinen, glänzenden Schuppen aus. Die von Nicholson angegebene Form dieses Salzes ist wahrscheinlich in so fern die richtige, als die Phosphorsäure zu ihrer Neutralisation 3 At. Basis bedarf, von denen nach Regnault nur 1 At. vorhanden wäre. 1 At. Strychnin und 1 At. Wasser sind nur einem Atom eines Metalloxydes äquivalent. Nach Andersons neuesten Untersuchungen existiren 2 Verbindungen des phosphorsauren Strychnins. Phosphorsaures Strychnin mit 1 Aeq. Strychnin ($C_{44} H_{24} N_2 O_4, HO + PO_5, 2 HO$) bildet strahlenförmig-gruppirte, sauer reagirende Nadeln, welche in 5 — 6 Th. kalten Wassers löslich sind. Phosphorsaures Strychnin mit 2 Aeq. Strychnin ($2 C_{44} H_{24} N_2 O_4 HO, PO_5 + 18 HO$) erscheint in rectangulären Tafeln, welche bisweilen so dünn sind, dass sie prächtig grün erscheinen.

Kohlensaures Strychnin scheidet sich nach und nach in kleinen Krystallen als neutrales Salz aus, wenn man eine Lösung des Strychnins in wässeriger Kohlensäure an der Luft stehen lässt, auch wird es aus gelösten Strychninsalzen vermittelst kohlensaurer Alkalien in weissen Flocken gefällt, ist demgemäss ein in Wasser unlösliches Salz.

Essigsaures Strychnin ist ein im neutralen Zustande sehr schwierig, dagegen bei überschüssiger Säure sehr leicht in Wasser lösliches und krystallisirendes Salz. Das essigsaure Strychnin wird durch Quecksilbersublimat nicht, wohl aber durch Salzsäure im krystallinischen Zustande gefällt.

Kleesaures und weinsaures Strychnin verhalten sich dem essigsauren Salz ganz ähnlich. Neutrales kleesaures Strychnin erhält man beim Neutralisiren der Kleesäure mit Strychnin, saures kleesaures Strychnin, wenn man Oxalsäure dem neutralen Salze im Ueberschuss zusetzt.

Saures weinsaures Strychnin entsteht, wenn man Strychnin in einem Ueberschüss von Weinsäure löst; neutrales weinsaures Strychnin bildet sich, wenn man Strychnin in einer Lösung des sauren Salzes löst.

Eichengerbsaures Strychnin bildet einen schwerlöslichen Niederschlag, welcher jedoch in Lösungen, die nur 1% Strychnin enthalten, nicht mehr hervortritt.

Cyanwasserstoffsaures Strychnin. Beim Verdampfen einer Lösung des Strychnins in wässeriger Blausäure entweicht keine Blausäure, und man erhält Krystalle von blausaurem Strychnin. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, und werden durch Eisensalze blau gefällt.

Schwefelblausaures (hydrosulfocyansaures) Strychnin ist durch doppelte Zersetzung löslicher Strychninsalze vermittelst einer Lösung von Schwefelcyankalium darstellbar. Es trübt sich die Flüssigkeit, und beim Umrühren mit einem Glasstäbchen fällt das Salz in weissen Sternchen oder Blättchen krystallisirt nieder. Wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden, auf 70° erwärmt wird, so löst er sich zwar, sondert sich aber bei 17° in langen, schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln ab. Es kann auf diese Weise $^1/_{875}$ Strychnin in Lösungen nachgewiesen werden, weshalb Artus das Schwefelcyankalium als gutes Reagens auf Strychninsalze bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen empfiehlt. Nach den neuesten Angaben von Dollfuss krystallisirt das schwefelblausaure Strychnin in wasserhellen, in Wasser ziemlich schwer lös-

lichen Nadeln, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Formel nach Nicholson und Abel: $C_{42} H_{22} N_2 O_4$, $H Cy S_2$.

Wenn man hydrothionsaures Gas in mit Wasser angerührtes Strychnin leitet, so erfolgt zwar Verschluckung und Lösung, beim Verdampfen der Flüssigkeit aber entweicht das Gas, und die Basis fällt krystallinisch nieder. Auch durch Alkalien wird das Strychnin aus dieser Lösung niedergeschlagen.

Das Strychnin löst sich in erwärmter, mässig concentrirter Flusssäure leicht, und bildet farblose, vierseitige Säulen mit rhomboidalem Querschnitt, welche demgemäss in das trimetrische System gehören.

Das flusssaure Strychnin löst sich in heissem Wasser leicht, viel weniger in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Seine Lösung reagirt saner, beim Erhitzen verliert es Wasser, nimmt sodann rothe Farbe an, und wird zerstört. Formel dieses sauren Salzes ist nach Elderhorst: $Str + 3 FH + 4 HO$.

Bromwasserstoffsaures Strychnin erhält man durch einfache Zusammensetzung und Krystallisation. Formel nach Nicholson und Abel: $C_{42} H_{22} N_2 O_4$, HBr.

Chromsaures Strychnin bildet beim Versetzen einer Lösung von neutralem chromsauren Kali mit salzsaurem Strychnin einen gelblichbraunen Niederschlag. Formel nach Nicholson und Abel: $C_{42} H_{22} N_2 O_4$, $H Cr_2 O_4$.

Wenn man kalt gesättigte Lösungen eines Strychninsalzes mit Kaliumeisencyanür vermischt, so erhält man farblose Krystallnadeln, aus verdünnten Lösungen erhält man $1/2$ — 1 Zoll lange, rechtwinkligen, vierseitige Prismen von sehr hellgelber Farbe, Strychnineisencyanür, dessen Formel nach Brandis $2 Str\, H Cy + Fe Cy + 8 H O$, also im Allgemeinen dem Kaliumeisencyanür entsprechend, ist. In der Kälte löst sich dasselbe in Wasser schwer, etwas leichter in Alkohol, in der Wärme nimmt die Löslichkeit in beiden Flüssigkeiten bedeutend zu. Die Zersetzung des Strychnineisencyanürs beginnt schon im Allgemeinen bei 100° unter Entwickelung von Blausäure. Gegen Eisen- Blei- und Kupfersalze verhält sich das Strychnineisencyanür ganz wie Kaliumeisencyanür.

Das Strychnineisencyanid, darstellbar aus einem beliebigen Strychninsalze nnd rothem Kaliumeisencyanid, bildet im Allgemeinen kleinere Krystalle, als das Strychnineisencyanür, jedoch von derselben, wenigstens sehr ähnlichen Krystallform; auch die Löslichkeit anbelangend, zeigt sich eine grosse Uebereinstimmung zwischen beiden Salzen. Das Strychnineisencyanid hat nach Brandis folgende Formel: $3 Str\, H Cy + Fe_2 Cy_3 + 4 HO$, seine Zersetzung beginnt unter

Entwickelung von Blausäure bei 136°, und ist bei 200° unter eintretender schwarzer Färbung mit den gewöhnlichen Erscheinungen ganz vollständig. Beim längeren Kochen einer wässerigen Lösung von Strychnineisencyanid tritt theilweise Zersetzung ein, unter Entwickelung von Blausäure fallen Eisenoxyd und freies Strychnin nieder, mit Eisenoxydulsalzen gibt die Lösung Berlinerblau, gegen die Oxydsalze verhält sie sich jedoch nicht dem Kaliumeisencyanid analog, sondern es entsteht alsbald klare, tiefblaue Lösung, aus welcher nach einiger Zeit sich Flocken von Berlinerblau ablagern.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Strychnin mit einer Lösung von Eisenblausäure ebenfalls in Alkohol vermischt, so entsteht ein weisser, pulveriger, in Wasser und Alkohol beinahe gänzlich unlöslicher Körper von stark saurer Reaction. Er erleidet bei dem Abfiltriren und Trocknen, vorausgesetzt, dass man hierbei keine höhere Temperatur anwendet, keine Zersetzung, neutralisirt Alkalien, und möchte als eine, dem Wasserstoffeisencyanür (der Ferrocyanwasserstoffsäure) analoge Verbindung zu betrachten sein, und seine Zusammensetzung könnte nach der Annahme von Brandis durch die Formel $Str\,H\,Cy + 2\,Fe\,Cy + H\,Cy$ versinnlicht werden. In Berührung mit Wasser wird dieser merkwürdige Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, bei Aewendung von Wärme erfolgt dieses noch bedeutend schneller. Unter Entwickelung von Blausäure erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit einem blauen Niederschlag und nach dem Abfiltriren scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit Nadeln von Strychnineisencyanid ab.

Das Strychnin sowohl, als vorzugsweise die löslichen Salze desselben, wirken auf den thierischen Organismus äusserst heftig, und als die stärksten betäubenden Pflanzengifte. Nach einigen Minuten schon erfolgt meistens der Tod unter den Erscheinungen des Starrkrampfes. Gegengifte sind nach Donné Jod- und Bromtinctur, nach Raspail Gallusaufguss und Thee, nach Artus Aetzbaryt. Dr. Gorré empfiehlt in neuester Zeit Milch als ein sehr wirksames Antidot des Strychnins. Ein Patient, welcher 12 Gran Krähenaugen-Extract genommen hatte, wurde, den Erfahrungen desselben gemäss, bloss durch reichliches Trinken von Milch vollkommen wieder hergestellt. Bei der Anwendung des Strychnins und seiner Präparate in der Arzneikunde, man wendet namentlich das essigsaure und salpetersaure Salz an, ist demgemäss die äusserste Vorsicht nöthig.

Was die angebliche Verfälschung der bitteren Biere, namentlich des Pale Ale mit Strychnin anbelangt, so ist dieselbe nach Th. Graham und A. W. Hofmann durchaus ungegründet, wenigstens

konnten die eben genannten Chemiker in 26 von ihnen untersuchten Bier-Proben durchaus kein Strychnin nachweisen. Die Bitterkeit des Strychnins ist eben so intensiv, als die des Hopfens, allein sie besitzt einen durchaus verschiedenartigen Charakter; während das Hopfenbitter einen ganz eigenthümlichen, gewürzhaften, sich schnell verlierenden Beigeschmack hat, tritt die Bitterkeit des Strychnins weniger augenblicklich hervor, ähnelt einigermaassen dem Metallgeschmack und ist permanenter. Da jedoch die physiologischen Reagentien, namentlich die Zunge, von sehr trügerischer Beschaffenheit sind, und es in derartigen Fällen einer wirklichen Abscheidung der giftigen Substanz bedarf, so ist die Einschreitung mit chemischen Reagentien unumgänglich nöthig. Um die Biere auf Strychnin zu untersuchen, bedienten sich Graham und Hofmann folgenden Verfahrens. Zu untersuchendes, absichtlich mit Strychnin gefälschtes Bier wird mit einer entsprechenden Menge Thierkohle geschüttelt, und über Nacht stehen gelassen, am folgenden Morgen schon war das Bier vollständig entbittert, indem die Kohle den ganzen Strychningehalt der Flüssigkeit absorbirt hatte. Es handelte sich nun darum, den Strychningehalt von der Kohle abzusondern, und es wurde dieses mit Leichtigkeit dadurch ausgeführt, dass man die Kohle, nachdem sie auf einem Filter gesammelt und ein bis zweimal mit Wasser abgespült war, eine halbe Stunde mit Alkohol auskochte. Der von der Kohle abfiltrirte Alkohol wurde demnächst der Destillation unterworfen, wobei eine wässerige Flüssigkeit in der Retorte zurückblieb, in welcher das Strychnin gelöst war. Es wurde derselbe weiter mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, und sodann mit Aether geschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers auf einem Uhrglase blieb reines Strychnin als weissliche, feste Masse von intensiver Bitterkeit zurück. Durch folgende schlagende Reaction ist das Strychnin mit Leichtigkeit als solches zu erkennen; wird es nemlich mit einigen Tropfen unverdünnter Schwefelsäure befeuchtet, und der Flüssigkeit ein Paar Krystallfragmente von chromsaurem Kali zugesetzt, so entsteht alsbald eine intensive, schön violette Färbung an den Berührungspunkten, welche sich mit Schnelligkeit durch die ganze Flüssigkeit verbreitet, und nach einigen Augenblicken verschwindet. Da jedoch diese Reaction rasch vorübergehend und von der Gegenwart mancher anderer organischer Körper als des Zuckers, Alkohols, Aethers nicht unabhängig, sondern häufig durch grüne Farb-Aenderung (Reduction der Chromsäure zu Oxyd) modificirt auftritt, bisweilen auch gänzlich zerstört wird, so empfiehlt W. Davy statt des chromsauren Kalis das Gmelinsche Salz (Kaliumeisencyanid, blausaures Eisenoxyd-Kali). Wenn man Strychnin

mit conc. Schwefelsäure zusammen reibt und ein wenig des oben genannten Salzes hinzu setzt, so entsteht alsbald intensiv violette Färbung, vermittelst welcher noch $^1/_{50000}$ Strychnin deutlich wahrgenommen werden kann. Organische Körper ändern oder verhindern diese Reaction nicht.

Brucin.

Synonym: Caniramin, diese von Geiger vorgeschlagene Bezeichnung hat jedoch wenig Eingang gefunden.

Der Name Brucin ist der Pflanzengattung *Brucea* entnommen, der Name *Brucea* für dieselbe ist einem englischen Reisenden Namens *Bruce* zu Ehren aufgestellt worden. Man glaubte nämlich früher, die falsche Augusturarinde, worin das Brucin zuerst gefunden wurde, stamme von *Brucea antidysenterica* ab, was sich jedoch später als irrig erwiesen hat. — Der Name *Caniramin* ist aus *canis* Hund und *ira* Wuth zusammengesetzt worden, weil man diesem Alkaloid ausgezeichnete Wirksamkeit gegen die Hundswuth zuschrieb.

Formel für das wasserfreie Brucin nach Varrentrapp und Will: $C_{44}H_{25}N_2O_7$. In 100 Theilen:

44 At.	Kohlenstoff	3300,0	264	71,12
25 „	Wasserstoff	312,5	25	6,60
2 „	Stickstoff	325,0	28	7,48
7 „	Sauerstoff	700,0	56	14,80
1 „	Brucin =	4637,5	375	100,00

Das krystallisirte Brucin besteht nach Varrentrapp und Will aus

1 At. Brucin	85,73
7 At. Wasser	14,27
	100,00

Die Varrentrapp-Will'sche Analyse ist mit Brucinplatinchlorid ausgeführt worden. Nach neuester Annahme hält Will die Formel $C_{46}H_{24}N_2O_8$ für richtig.

Formel des Brucins nach Liebig: $C_{32}H_{18}NO_9$.

Nach Regnault: $C_{48}H_{27}N_2O_8$.

Nach Gmelin: $C_{48}H_{26}N_2O_8$.

Die ältere, von Pelletier und Dumas veranstaltete Analyse ergab in procentischer Zusammensetzung:

C	74,85
H	6,72
N	7,22
O	11,21
	100,00

Entdecker: Gleichfalls Pelletier und Caventou 1819.

Vorkommen: An Gerbesäure (Gallussäure) gebunden in der falschen Augusturarinde, welche die Rinde einer Strychnosart, wahrscheinlich, wie Berzelius mit Bestimmtheit behauptet, der *Strychnos nux vomica*, keineswegs aber der *Brucea ferruginea*, ist, dessgleichen tritt es neben Strychnin an Milchsäure (Igasursäure?) und Gerbsäure gebunden in den Früchten mehrerer Strychnosarten auf (S. Strychnin Seite 335).

Darstellung: Ganz auf gleiche Weise, wie man das Strychnin aus den Ignatiusbasen gewinnt, kann auch das Brucin durch Fällen der Auszüge mit Bittererde, Auswaschen des Niederschlages u. s. w. aus der falschen Augusturarinde dargestellt werden. Um das erhaltene Alkaloid zu reinigen, neutralisirt man dasselbe mit Kleesäure, dampft ab, und behandelt das trockne bis auf 0° erkaltete kleesaure Salz mit absolutem Alkohol, welcher die fremdartigen Stoffe hinwegnimmt, das kleesaure Brucin aber ungelöst zurücklässt. Das kleesaure Brucin zerlegt man am schicklichsten durch Kalk oder Bittererde. Man dampft weiter bis zur Trockne ab, digerirt den trocknen Rückstand mit Alkohol, filtrirt, versetzt das Filtrat mit wenig Wasser, und überlässt der freiwilligen Verdunstung (Pelletier und Caventou).

Ueber die gemeinschaftliche Gewinnung des Strychnins und Brucins aus den Krähenaugen resp. über die Trennung dieser beiden, nahe verwandten organischen Salzbasen ist bereits gehörigen Ortes gesprochen worden. Doch dürfte es, der Vollständigkeit halber, geeignet sein, hier noch Einiges hinzuzufügen. Das Brucin ist namentlich in den Abwaschflüssigkeiten, welche zur Reinigung des brucinhaltigen Strychnins dienen, enthalten. Diese werden abgedampft, und das Brucin durch Lösen in absolutem Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt. Wittstock neutralisirt dieselben mit Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, zerlegt, nachdem er den Weingeist entfernt hat, mit Kalkmilch, zieht den abgewaschenen Niederschlag mit Weingeist aus, neutralisirt abermals mit einer Säure, reinigt mit animalischer Kohle, und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, indem er durch Umrühren die regelmässige Krystallisation zu hindern sucht. Das ausgeschiedene Brucinsalz ist nochmals durch Umkrystallisiren zu reinigen, durch Ammoniak zu zerlegen, und übrigens wie vorher zu verfahren.

Auch kann man nach Duflos die Abwaschflüssigkeiten mit Schwefelsäure sättigen, bis auf ungefähr den hundertsten Theil des Brucingehaltes verdampfen, die Lösung bis zur schwachen alkalischen Reaction mit doppelt kohlensaurem Kali versetzen, filtriren, und hier-

auf das Brucin mit überschüssigem Ammoniak fällen. Nach einiger Zeit krystallisirt es aus.

Corriol schlägt zur Reinigung des Brucins vor, das Rohproduct in der Kälte in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, mit Knochenkohle zu entfärben, und das so erhaltene, sehr weisse schwefelsaure Brucin durch Ammoniak zu zersetzen. Wird das unreine Brucin mit warmer verdünnter Schwefelsäure behandelt, so soll nach dem genannten Chemiker die Reinigung dieses Salzes viel schwieriger gelingen, indem eine innigere Verbindung des schwefelsauren Salzes mit der färbenden Substanz in der Wärme entstehen soll. Die Erklärung dieser verschiedenen Darstellungs-Methoden ist mit dem, was bei der Darstellung des Strychnins angeführt worden, dem Wesentlichen nach zusammenfallend. Die Abscheidung des Strychnins von dem Brucin gründet sich auf dessen leichtere Löslichkeit in Wasser und starkem Alkohol. Nach der ursprünglichen Vorschrift von Pelletier und Caventou fällt Strychnin nieder, und Brucin bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Man verbindet dasselbe mit Kleesäure, indem das kleesaure Salz in kaltem, absolutem Alkohol unlöslich ist, und so von fremden, verunreinigenden Körpern befreit werden kann.

Aus einer mit Wasser versetzten, alkoholischen Lösung krystallisirt das Brucin beim freiwilligen Verdunsten in luftbeständigen, farblosen, durchsichtigen, vierseitigen, bisweilen einige Linien dicken Säulen, beim raschen Verdunsten einer solchen Lösung bildet es jedoch unregelmässig zusammengehäufte, der Borsäure ähnliche, perlmutterartig-glänzende Blättchen oder blumenkohlartige Auswüchse. Die Krystalle sind ein Hydrat und etwas über 100° schmelzbar, wobei sie ihren Wassergehalt verlieren, das erkaltete, wasserfreie Brucin bildet eine krystallinische, wachsartige Masse, welche jedoch im gepulverten Zustande und mit Wasser übergossen nach einiger Zeit ihr Hydratwasser wiederum aufnimmt. Das Brucin ist nicht flüchtig, wird jedoch bei stärkerem Erhitzen leicht zerstört, und gibt bei der trockenen Destillation die gewöhnlichen Producte organischer, stickstoffhaltiger Körper, es ist ferner geruchlos, und schmeckt beinahe eben so bitter, doch etwas schärfer und stechender, als das Strychnin. Im reinen Zustande ist es in 850 Th. kalten und 500 Th. siedenden Wassers, nach Duflos in 320 Th. kalten und 150 Th. siedenden Wassers löslich, unreines Brucin ist um Vieles löslicher, als reines. Sowohl wasserhaltiger, als wasserfreier Alkohol lösen es leicht, ätherische Oele schwer, Aether und fette Oele sind ohne Einwirkung.

Wenn Brucin mit conc. Salpetersäure in Berührung kommt, so nimmt es alsbald eine hochrothe, später eine gelbe Farbe an, welche beim Versetzen mit Zinnchlorür in schönes Violett übergeht, durch

dieses Verfahren ist das Brucin vom Morphium, sowie auch von reinem Strychnin unterscheidbar. Nach Laurent entsteht hierbei bei gewöhnlicher Temperatur Salpeteräther, nach Rosengarten wenigstens auf keinen Fall im reinen Zustande, und im Rückstande bleibt ein eigenthümlicher rother Körper, von Laurent Kakothelin genannt. Nach den neuesten Versuchen von Strecker ist der bei dieser Procedur entstehende flüchtige Körper kein Salpeteräther, sondern salpetrigsaures Methyloxyd. Ausserdem treten 4 Aeq. Kohlenstoff in der Form von Kleesäure und Kohlensäure aus, es wird eine neue organische Base, welche Strecker Kakothelin nennt, und welcher er die Formel $C_{40} H_{22} N_4 O_{18}$ gibt, erzeugt. Derselbe besitzt einen sehr schwach basischen Character, namentlich geringe Affinität gegen Säuren. Ihr Platindoppelsalz bildet gelbe, voluminöse Krystallnadeln. Bei verdünnter Salpetersäure ist jedoch nach Berthemot diese characteristische Reaction des Brucins nicht wahrnehmbar, sie tritt aber alsbald nach demselben hervor, wenn man einige Tropfen der Flüssigheit, in welcher man Salpetersäure vermuthet, in 3—4 Gran conc. Schwefelsäure fallen lässt, und nun Brucin, sei es im pulverisirten oder etwas angefeuchteten Zustande, zusetzt. Es soll nach Berthemot diese Reaction bis zu einer 100,000fachen Verdünnung wahrnehmbar sein. Die Wirkung der Schwefelsäure ist natürlich auf Wasserentziehung gegründet. Wenn nach E. Marchand Brucin, Bleihyperoxyd und Schwefelsäure auf die bereits beim Strychnin angeführte Weise behandelt werden, so bleibt ein Körper zurück, welcher theilweise in kochendem Alkohol von 90° löslich, theilweise aber in demselben unlöslich ist. Der in siedendem Alkohol lösliche Theil desselben bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als ein amorpher, brauner, sehr bitter schmeckender, in Aether wenig, in Wasser jedoch mit braungelber Farbe löslicher Körper zurück. Concentrirte Schwefelsäure nimmt denselben nur schwierig mit rother Farbe, Salpetersäure aber leicht mit derselben Färbung auf. Salzsäure und Kalilauge lösen ihn leicht mit gelber Farbe. Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil ist ein in Massen schwarzer, in dünnen Schichten tiefrother, sehr bitter schmeckender, in Aether unlöslicher Körper, welcher mit weinrother Farbe von Wasser aufgenommen wird. Die Lösung nimmt auf Zusatz von Säuren eine intensivere Färbung an, erhält durch zugesetzte Alkalien einen Stich ins Braunrothe, und wird durch Bleiessig gelb. Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge lösen mit rothgelber Farbe. Baumert erhielt bei der Destillation von 1 Th. krystallisirtem Brucin, 10 Th. Wasser und 4½ Th. Schwefelsäurehydrat mit Braunstein ein, durch seinen Gehalt an Ameisensäure sauer reagirendes Destillat, welches

Aldehydreactionen zeigte. Wird das über Kreide rectificirte Destillat mit kohlensaurem Kali gesättigt, und stark damit geschüttelt, so entstehen zwei Schichten, die obere, nochmals über Chlorcalcium rectificirt, ist wasserklar, aromatisch riechend, und ohne Rückstand mit blauer Farbe verbrennlich, Baumert glaubt sie den Alkoholen (vielleicht Methyloxyd?) zuzählen zu dürfen, die untere Schicht ist nichts Anderes, als gesättigt wässerige Pottaschenlösung. Den erst genannten Körper erhielt Baumert aus Brucin auch durch Behandeln mit Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd, dessgleichen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Wenn Brucin in Wasser vertheilt, und hierauf ein Strom von Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet wird, so erfolgt nach und nach Lösung des Brucins. So lange jedoch noch ungelöstes Brucin vorhanden ist, zeigt die Flüssigkeit keine saure Reaction, es wird zwar freie Salzsäure gebildet, jedoch vereinigt sich dieselbe *in statu nascenti* mit dem Brucin. Wenn man nach vollständiger Lösung und Neutralisation, welche sich durch eine gelbe Farbe zu erkennen gibt, fortwährend Chlorgas einströmen lässt, so nimmt die Flüssigkeit zuerst gelbe, dann orange, hellrothe und zuletzt blutrothe Färbung an. Ein Gleiches geschieht, wenn ein in Wasser gelöstes Brucinsalz auf gleiche Weise mit Chlorgas behandelt wird. Nach dem Eintreten der rothen Färbung verliert die Farbe nach und nach an Intensivität, und zuletzt werden gelbe Flocken ausgeschieden, die Lösung zeigt stark saure Reaction. Beim Versetzen der blutrothen Flüssigkeit mit Ammoniak wird eine flockige, harzähnliche, nach dem Auswaschen und Trocknen glänzend weisse Materie gefällt. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, unkrystallinisch, bitter schmeckend und enthält kein Brucin. Zwei Decigramm äusserten, einem Kaninchen eingegeben, keine sichtliche Wirkung (Pelletier).

Beim Kochen einer Lösung des salpetersauren Brucins mit Bromtinctur entsteht eine rothe Lösung, beim Zusatz einer grösseren Menge von Brom gelbbraune Trübung, in der Hitze bildet sich jedoch wiederum eine klare gelbe Lösung.

Jodtinctur bildet in salpetersaurer Brucinlösung einen chocoladefarbenen Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit hellbrauner Farbe löslich ist. Wenn Jod mit Brucin und Wasser in Berührung gebracht wird, so entsteht alsbald eine braune Färbung. Beim Kochen entbindet sich anfänglich Jod, und es entsteht eine weiche, braune, harzähnliche, beim Erkalten brüchig werdende Masse. In kochendem Alkohol löst sich dieselbe vollständig auf. Sie ist in Blättchen krystallisirbar, als Jodbrucin zu betrachten, und verhält sich gegen Reagentien gleich dem Jodstrychnin. Sie besteht nach Regnault

aus 1 At. Brucin + 3 At. Jod. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich anfänglich eine leichte, braune, pulverförmige Substanz ab, später krystallisiren durchscheinende, vierseitige Säulen aus. Letztere bestehen aus jodwasserstoffsaurem Strychnin.

Wenn man eine wässerige Lösung des schwefelsauren Brucins mit einer Lösung von Brom in schwachem Alkohol versetzt, so wird ein harzähnlicher Körper abgesondert, und Ammoniak fällt aus der Lösung gebromtes Brucin, für welches Laurent die Formel $C_{46}H_{25}N_2O_8Br$ feststellt.

Das Brucin ist eine schwächere Salzbase, als das Strychnin und Morphium, welche beide es aus seinen Verbindungen ausscheiden. Die Brucinsalze sind von einem stark bittern Geschmack und meistens krystallinisch. Nach Planta zeigen sie folgendes Verhalten gegen Reagentien: Reine, sowie kohlensaure Alkalien, fällen aus hinreichend conc. Lösungen einen dichten, pulverigen Niederschlag, welcher jedoch bei Anwendung von reinem und kohlensaurem Ammoniak sich erst nach Verlauf von längerer Zeit bildet. Der auf Zusatz von Ammoniak entstandene Niederschlag bildet nach Wittstock bisweilen ein flüssiges Oel, welches erst später in Berührung mit Wasser krystallinisch erstarrt. Auch alkalische Erden fällen das Brucin. Doppelt kohlensaures Natron fällt nach einigen Stunden einen weissen krystallinischen Niederschlag, dessgleichen phosphorsaures Natron, das salpetersaure Brucin wird jedoch durch letzteres Reagens nicht gefällt. Chlorgold fällt einen röthlich-graubraunen, Platinchlorid einen dichten, gelben, feinkörnigen, in Chlorwasserstoff unbeträchtlich löslichen, Quecksilbersublimat einen dichten, pulverartig, nicht gallertartig werdenden, Rhodankalium einen theils pulverigen, unkrystallinischen, theils krystallinischen Niederschlag. Jodkalium bildet nur in sehr concentrirten Lösungen eine krystallinische Fällung. Jodsäure erzeugt keinen, Jodtinctur einen kermesfarbenen, Pikrinsäure einen gelben, Gerbesäurelösung einen dichten, in Chlorwasserstoff nicht löslichen Niederschlag. Durch Salpetersäure entsteht intensiv-rothe Färbung und auf Zusatz von Zinnchlorür intensiv-violette Färbung. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt nach Duflos in den Brucinsalzen weisse Trübung, die Flüssigkeit färbt sich nach und nach braunroth unter Absatz eines ähnlich gefärbten Niederschlages. Nach Oppermann erzeugen doppelt kohlensaure Alkalien in den Lösungen von Brucinsalzen, welche mit etwas Weinsteinsäure versetzt sind, keinen Niederschlag (Unterschied von den Strychninsalzen).

Chlorwasserstoffsaures Brucin (Br, H Cl). Ist ein in vierseitigen, schief abgestumpften, oft haarfeinen Säulen leicht krystallisirendes,

in Wasser leicht lösliches, luftbeständiges Salz. Schwefelsäure zerlegt das salzsaure Brucin leicht. Es besteht nach Pelletier und Caventou aus 94,0467 Brucin, 5,9533 Salzsäure oder 100,0000 Basis und 6,6310 Säure. Das gelbe, pulverige Doppelsalz, welches das salzsaure Brucin mit Chlorplatin eingeht, besteht nach Varrentrapp und Will aus Br H Cl + Pt Cl$_2$ = Pt 16,88, gefunden 16,59. Ein Doppelsalz von Brucin-Quecksilberchlorid erhält man, wenn man eine Lösung von salzsaurem Brucin in starkem Alkohol mit einer conc. alkoholischen Lösung von Sublimat versetzt, und zu dem entstandenen Magma von kleinen Krystallnadeln noch etwas Alkohol und conc. Salzsäure giesst, beim gelinden Erwärmen entsteht eine klare Lösung, aus welcher beim langsamen Abkühlen lange, vollkommen farblose Nadeln anschiessen. Es besteht diese Doppelverbindung nach Hinterberger aus C_{44} H_{25} N_2 O_7 + H Cl + 2 Hg Cl.

Jodwasserstoffsaures Strychnin bildet durchsichtige, vierseitige Blättchen oder kurze farblose Säulen, welche von kaltem Wasser schwer, leichter von heissem, leicht von Alkohol aufgenommen werden.

Einfach schwefelsaures Brucin (Br H O + S O_3 + 7 aq.). Bildet lange, vierseitige, an der Luft verwitternde und in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 130° einen Verlust von 12,84 (entsprechend 7 At. Wasser) erleiden. Dieses Salz besteht nach Regnault im wasserfreien Zustande aus C_{44} H_{26} O_8 N_2 S O_3 = $C_{62,94}$ $H_{6,07}$ $O_{14,88}$ $N_{6,82}$ S O $3_{,9,29}$.

Gefunden $C_{62,77}$ $H_{6,58}$ $O_{15,64}$ $N_{6,28}$ S O $3_{,8,78}$.

Procentische Zusammensetzung nach Pelletier u. Caventou:

Schwefelsäure	8,840	9,697
Brucin	91,160	100,000

100,0000 Säure, 1031,2448 Base.)

Saures schwefelsaures Brucin. Wenn die Lösung des neutralen schwefelsauren Brucins mit etwas Schwefelsäure versetzt wird, so krystallisirt nach dem Verdunsten saures schwefelsaures Brucin, welchem die anhängende freie Säure durch etwas Aether zu entziehen ist. Aus Eisenvitriol und Kupfervitriol scheidet Brucin unter gleichzeitiger Entstehung von Doppelsalzen einen Theil der Basis aus.

Einfach salpetersaures Brucin bildet eine gummiähnliche, nicht krystallinische Masse.

Das saure salpetersaure Brucin, ein in Wasser schwerer, als das entsprechende Strychninsalz löslicher Körper, schiesst in ansehnlichen, vierseitigen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen an. Beim Erhitzen werden dieselben anfänglich roth, hierauf schwarz und verpuffen unter Feuerentwicklung. Man benutzt dieses saure Salz mit Vortheil zur Trennung des Brucins von dem Strychnin, das schwer

lösliche Brucinsalz schiesst zuerst in harten Krystallen an, welche mit Leichtigkeit von den weichen, biegsamen Nadeln des Strychninsalzes unterscheidbar sind.

Einfach phosphorsaures Brucin krystallisirt, wenn überschüssige Säure vorhanden ist, in grossen rechtwinkligen, vierseitigen Tafeln mit stark abgestumpften Endkanten, welche in Wasser sich leicht, noch leichter in kaltem absoluten Alkohol lösen, und an der Luft verwittern.

Phosphorsaures Brucin mit 2 Aeq. Brucin erhält man nach Anderson beim Digeriren von 3 basischer Phosphorsäure mit Brucin. Es bildet kurze, dicke, meistens bräunliche Prismen, welche sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in jedem Verhältniss in heissem lösen und neutral reagiren. Sie schmelzen bei 100° und erstarren beim Erkalten zu einer harzigen Masse. Formel nach Anderson $2\ (C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8\ H\ O)\ H\ O\ P\ O_5$.

Phosphorsaures Brucin-Natron bildet nach demselben ein Doppelsalz in kurzen und dicken Prismen.

Essigsaures Brucin ist ein unkrystallinisches, sehr lösliches Salz.

Kleesaures Brucin, das schwer löslichste aller Brucinsalze, erhält man bei einem Ueberschuss von Säure leicht in langen Nadeln.

Flusssaures Brucin schiesst aus einer Lösung von Brucin in mässig starker, warmer Flusssäure beim Erkalten in kleinen, farblosen, wohl ausgebildeten, zum trimetrischen System gehörenden Prismen an, und ist ein in Wasser ziemlich leicht, kaum merklich in kaltem und nur wenig in kochendem Alkohol lösliches Salz. Bei 100° verliert es 3,34% Wasser (Elderhorst).

Schwefelblausaures Brucin bildet nach Dollfuss wasserhelle, wasserfreie, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, welche bei 100° noch nicht schmelzen.

Brucineisencyanür erhält man nach Brandis ganz auf dieselbe Weise, wie die entsprechende Strychninverbindung, namentlich wird es schön aus dem salpetersauren Salz dargestellt. Es bildet dem Strychnineisencyanür durchaus ähnliche, nur etwas lebhafter glänzende Nadeln. Formel nach Brandis: $2 Bru\ H\ Cy + Fe Cy + 2 H O$.

Brucineisencyanid besitzt dunkelgelbe Farbe, ist sonst dem Strychnineisencyanid ähnlich (Brandis).

Das Strychnin und Brucin, zwei in ihrer chemischen Zusammensetzung so ausserordentlich nahe stehende organische Basen,

1 At. Strychnin $N_2\ C_{44}\ H_{24}\ O_4$

1 „ Brucin $N_2\ C_{44}\ H_{25}\ O_7$

können durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Bleihyperoxyd, gegen Chlor und ferner dadurch, dass Brucinsalze bei Anwesenheit

von etwas Weinsteinsäure durch doppelt kohlensaure Alkalien nicht niedergeschlagen werden, leicht von einander unterschieden werden.

Das Brucin zeigt auf den thierischen Organismus ähnliche, nur etwas schwächere Wirkung, als das Strychnin. 4 Gran Brucin tödten nach Pelletier und Caventou ein Kaninchen. Ein Hund erhielt von den genannten Chemikern 3 Gran des Alkaloids, blieb jedoch, trotz eintretender, heftiger Krämpfe, am Leben. Auch als Arzneimittel wirkt das Brucin in geringen Gaben dem Strychnin ähnlich, nur minder energisch.

Die sehr gewagte Behauptung von Fuss, dass das Brucin kein eigenthümliches Alkaloid, sondern, je nach dem Grade der Reinheit, eine Verbindung von Strychnin mit kleineren oder grösseren Mengen eines in den Krähenaugen u. s. w. vorkommenden Harzes sei, welches letztere die charakteristische Eigenschaft des sogenannten Brucins, durch kalte Salpetersäure roth gefärbt zu werden, besitzen soll, bedarf weiterer Begründung.

Igasurin.

Als Anhang zu dem Strychnin und Brucin ist dieses in der neuesten Zeit entdeckte, gleichfalls in den Brechnüssen vorkommende Alkaloid, dessen Eigenthümlichkeit jedoch keineswegs ausser allen Zweifel gestellt ist, anzuführen.

Desnoix will es auf folgende Weise erhalten haben: Nachdem aus Krähenaugenauszügen Strychnin und Brucin auf die bekannte Weise durch Kalkmilch kochend gefällt sind, überlässt man die gehörig eingedampften Mutterlaugen einige Tage lang der Ruhe, und findet sodann an den Wänden des Gefässes die neue organische Basis auskrystallisirt. Sie ist, wie dieses gewöhnlich geschieht, an Chlorwasserstoff zu binden, durch Thierkohle zu entfärben, und sodann durch überschüssiges Ammoniak zu fällen, wodurch man das Präparat als ein gelbliches, amorphes, jedoch bald krystallinisch werdendes Pulver enthält. Behufs der vollständigen Reinigung ist die eben angegebene Procedur nochmals zu wiederholen.

Das Igasurin schmeckt nach Desnoix anhaltend bitter, enthält 10% Krystallwasser, und schiesst in weissen, federartig-gruppirten Nadeln, welche Seidenglanz besitzen, an. Es soll, was allerdings die Wahrscheinlichkeit der Eigenthümlichkeit dieses Körpers sehr beeinträchtigt, eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Brucin besitzen, dass es sich nach Desnoix nur durch verschiedene Löslichkeit von dem letzteren bestimmt unterscheidet. Igasurin soll sich nämlich rasch in 200 Theilen kochenden Wassers lösen, und in der Kälte schnell auskrystallisiren, während das Brucin erst von 500 Theilen

des genannten Lösungsmittels aufgenommen wird, und langsamer auskrystallisirt. Auch die ferner von Desnoix gemachten Angaben, dass das Igasurin hinsichtlich seiner physiologischen Wirkungen zwischen dem Brucin und Strychnin mitten inne stehe, sowie das angeblich gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Verhalten des Igasurins und Brucins gegen Reagentien lassen den Gedanken nicht ferne liegen, dass das vermeintlich neue Alkaloid entweder eine Modification des Brucins oder ein Gemenge der beiden, schon längere Zeit bekannten Brechnussbasen sein dürfte.

Das einzige, von Desnoix scharf ausgesprochene Unterscheidungskennzeichen des Isagurins und Brucins ist, dass doppelt kohlensaures Kali oder Natron eine weinsteinsaure Lösung des Igasurins, aber nicht eine derartige Lösung des Brucins, fällt. Am besten wird die organische Elementar-Analyse geeignet sein, die Eigenthümlichkeit des Igasurins festzustellen, da eine, durch ein vereinzeltes Reagens hervorgebrachte Erscheinung nur in den wenigsten Fällen von hinreichendem Gewicht sein dürfte, um die Existenz eines neuen Körpers begründen zu können.

Curarin.

Name von *Curara* entnommen.

Zusammensetzung unbekannt.

Findet sich in einem Pfeilgifte, *Curara* oder *Cuvari*, mit welchem die Indianer des mittägigen Amerikas ihre Pfeile für die Jagd vergiften. Nach Humboldt's Angabe wird dieses Gift aus einer, den Strychneen angehörigen Pflanze, einer Liane, in ihrem Vaterlande Mavacare genannt, auf folgende Weise dargestellt. Die Pflanze wird mit Wasser ausgezogen, und das erhaltene wässerige Extract mit dem gummihaltigen Extracte einer anderen Pflanze versetzt, um ihm hierdurch Consistenz zu verleihen. In Wunden gebracht, soll dieses Gift schon in 2 — 10 Minuten den Tod veranlassen, dagegen es ohne alle schädlichen Folgen beim Verschlucken sein soll.

Die Entdecker des Curarins sind Boussingault und Roulin; die Versuche der eben genannten Chemiker sind später von Pelletier und Petroz, welche *Curara* von Dr. Larrey erhalten hatten, wiederholt und für richtig erkannt worden.

Darstellungs-Methoden: *Curara* wird pulverisirt, mit kochendem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Wasser versetzt, der Alkohol durch Destillation abgezogen, die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit vom ausgeschiedenem Harz abgegossen, durch thierische Kohle entfärbt, und mit Gallusaufguss niedergeschlagen. Der durch Filtriren abgesonderte, gelb gefärbte und bitter schmeckende Nieder-

schlag, gerbesaures Curarin, wird sorgfältig ausgewaschen, mit wenig Wasser angerührt, und bis zum Sieden erhitzt. Weiter wird nach und nach mit krystallisirter Kleesäure so lange versetzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist; hierauf werden Kleesäure und Gerbesäure aus der sauren Flüssigkeit durch Bittererde gefällt, Curarin ist in der Lösung enthalten. Die Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdampft, und das zurückbleibende Curarin behufs vollständiger Reinigung nochmals in Weingeist gelöst. Es bleibt bei diesem Prozesse die beigemengte kleesaure Magnesia ungelöst, und nach dem Filtriren und Verdampfen der Flüssigkeit im luftleeren Raume bis zur Trockne erhält man reines Curarin (Boussingault und Roulin).

Auch kann man das weingeistige Extract, welches man durch wiederholtes Ausziehen der *Curara* mit Alkohol von 40° bis zur Erschöpfung und Verdampfen der vereinigten alkoholischen Lösungen im Wasserbade erhalten hat, und welches eine bräunliche Farbe und sehr bitteren Geschmack besitzt, durch Aether von Harz und Fett befreien, den Rückstand in Wasser lösen, durch Bleiessig beigemengte fremde Körper niederschlagen, den Bleiüberschuss durch Hydrothionsäure entfernen, und durch animalische Kohle entfärben. Das Filtrat wird hierauf verdunstet, und mit in absolutem Alkohol gelöster Schwefelsäure versetzt, um die Essigsäure auszutreiben. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die Schwefelsäure weiter durch Barythydrat gefällt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure niedergeschlagen, und das Filtrat bis zur Trockne verdunstet (Pelletier und Petroz). Berzelius hat diese Methode insofern verbessert, als er zur Austreibung der Essigsäure statt der weingeistigen Lösung der Schwefelsäure eine wässerige derartige Lösung vorschlägt. Auch ist die Anwendung wässeriger Phosphorsäure nach dem letzt genannten Chemiker statthaft. Bei der Anwendung alkoholischer Lösungen von Phosphorsäure oder Schwefelsäure erzeugt sich auf alle Fälle schwefelsaures Aethyloxyd.

Das auf diese Weise dargestellte Curarin ist ein unkrystallinischer, gelblicher, harz- oder hornartiger, nur in dünnen Splittern durchsichtiger, an der Luft zerfliesslicher Körper, schmeckt sehr bitter, und zeigt gegen geröthetes Lackmus und Curcuma deutlich alkalische Reaction. Er wird mit Leichtigkeit von Wasser und Weingeist, dagegen nicht von Aether und Terpentinöl aufgenommen; in der Hitze verkohlt er sich, wobei sich ein hornartiger Geruch verbreitet, und verbrennt später. Wahrscheinlich ist das Curarin zum Theil unzersetzt sublimirbar. Durch Gerbesäure wird es gefällt, andere angewandte Reagentien verhielten sich indifferent.

Mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Essigsäure bildet das Curarin neutrale, bitter schmeckende, nicht krystallinische Salze. Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist die der Curara, nur noch energischer.

V. Unterabtheilung der Abtheilung IV.

In anderen Pflanzenfamilien vorkommende Basen.

Veratrin.

Der Name Veratrin von Veratrum. Letzteres von *Verator* (Wahrsager), in Beziehung auf eine Pflanze, von welcher die Wahrsager bei ihren Betrügereien Gebrauch machten; auch leitet man das Wort *veratrum* wohl von *vertere* (*scilicet mentem*) ab, d. h. Wahnsinn erzeugend, vielleicht auch Wahnsinn heilend.

Synonym: Ehemals auch von Meissner Sabadillin genannt. Siehe den folgenden Artikel.

Formel nach Couërbe: $C_{34}H_{22}NO_6$.

				In 100 Theilen
34 At.	Kohlenstoff	2550	204	70,83
22 „	Wasserstoff	275	22	7,67
1 „	Stickstoff	175	14	4,86
6 „	Sauerstoff	600	48	16,64
1 „	Veratrin =	3600	288	100,00

Entdecker: Meissner 1818, die Entdeckung wurde 1819 von Pelletier und Caventou bestätigt. Genauer untersucht ist das Veratrin von Couërbe.

Vorkommen: An Gallussäure (Veratrumsäure, Sabadillsäure?) gebunden in den Arten der Gattung Veratrum, namentlich im Sabadillsamen (*semence de Cevadilla*) von *V. officinale Schlecht.*, sowie in der weissen Nieswurz von (*Veratrum album*).

Darstellungs-Methoden: Henry stellt das Veratrin aus den von ihren Hülsen befreiten und gepulverten Sabadillsamen ganz auf gleiche Weise wie das Solanin aus dem Bittersüss dar. Der durch Fällen mit Ammoniak erhaltene weisse Niederschlag ist jedoch kein reines Präparat. Man behandelt zur vollständigen Reinigung mit Aether, so lange dieser noch etwas löst, entfernt den Aether durch Destillation, oder giesst auch die Lösung in Wasser, und überlässt der freiwilligen Verdunstung. Bei der Behandlung mit Aether bleibt meistens eine dunkelbraune, extractähnliche, sehr bitter schmeckende nicht deutlich alkalisch reagirende, in Wasser nur schwierig und partiell, in Aether unlösliche, dagegen in Alkohol leicht lösliche Masse zurück. Bisweilen besteht der Rückstand auch aus braunen Flocken.

Ebenso kann man die zerkleinerten Samen einigemal mit ko-

chenden, mit Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser ausziehen, diese Auszüge bis zur Syrupsconsistenz verdampfen, dann so lange Chlorwasserstoff hinzufügen, als noch Trübung entsteht, filtriren, und dieses Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk versetzen. Der gut abgewaschene Niederschlag muss mit Weingeist digerirt, und dieser Auszug verdampft werden. Endlich ist dieser Rückstand in verdünnter Essigsäure zu lösen, und das so erhaltene essigsaure Veratrin durch Ammoniak zu fällen (Merck). Sollte es erforderlich sein, so muss das Veratrin mit Aether, wie oben angegeben, gereinigt werden.

Auch kann man Sabadillsamen mit verdünnter Schwefelsäure ausziehen, wobei eine Unze Säure auf ein Pfund Samen zu nehmen ist, und dieses Verfahren mit einer neuen Menge verdünnter Schwefelsäure, wobei man jedoch zum zweiten Male nur die Hälfte Säure verwendet, wiederholen. Sodann ist die filtrirte, weingelb gefärbte Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, bis zur Consistenz eines Extractes zu verdampfen, und das noch warme Extract mit Alkohol zu behandeln. Aus letzterer Lösung wird der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und diese Lösung so lange mit einem starken Ueberschuss von kohlensaurem Natron gefällt, als noch ein Niederschlag von unreinem Veratrin entsteht. Durch Abspülen mit Wasser, nochmaliges Lösen in verdünnten Säuren und Fällen mit einem Alkali erhält man ein reineres Präparat. 10 Pfund Sabadillsamen geben nach dieser Methode 3—4 Drachmen Veratrin (Vasmer). Wird die Flüssigkeit vor der Fällung des Veratrins nicht bis zur vollständigen Extractdicke abgedampft, so erhält man an Ausbeute nur die Hälfte des Alkaloids.

Die Methode von Righini, welche ein unreines, harzartiges Präparat, die sogenannte *Veratrine medicinale Soubeiran* liefert, ist kürzlich folgende: Gepulverte Samen werden wiederholt mit Wasser, welches mit Weinsteinsäure etwas angesäuert ist, ausgezogen, und man fällt aus den concentrirten, wässerigen Auszügen das Veratrin durch Ammoniak. Dieses sehr unreine Präparat wird durch Lösen in Alkohol, welcher später durch Destillation zu entfernen ist, und durch Behandeln mit Thierkohle einigermaassen gereinigt. Man erhält auf diese Weise aus 4 Pfund Samen 2 Drachmen von diesem sogenannten medicinischen Veratrin. Es bildet dasselbe ein bräunliches Pulver, und zeigt nach Soubeiran's Angabe einen ausserordentlich brennenden, beinahe ätzenden Geschmack.

Nach der ursprünglichen Vorschrift von Meissner zieht man gröblich gestossenen, trockenen Samen, welchem durch absoluten Aether ein Harz entzogen ist, mit Weingeist aus, entfernt denselben

durch Destillation, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, und schlägt durch kohlensaures Kali unreines Veratrin nieder. Durch Abwaschen mit Wasser wird dasselbe einigermaassen gereinigt. Pelletier und Caventou schreiben gleichfalls Ausziehen mit Weingeist, Fällen mit Bittererde, und dem damaligen Standpunkt der Wissenschaft entsprechende Entfernungs-Methoden der übrigen Bestandtheile des Samens vor.

Das Veratrin bildet ein weisses oder graulich-weisses, seidenglänzendes, unter dem Microscop krystallinisches Pulver, welches aus einer ätherischen Lösung, wenn dieselbe auf Wasser verdunstet, in glänzenden, durchsichtigen oder durchscheinenden Lamellen zurückbleibt. Merck erhielt Veratrin, welches nach seiner Methode dargestellt war, aus einer weingeistigen Lösung beim Verdampfen an der Luft in mehrere Linien langen, rhombischen, vollkommen farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Säulen.

Das Veratrin schmeckt brennend scharf, jedoch nicht bitter, ist zwar geruchlos, jedoch die allergeringste Menge desselben, welche als Staub in die Nase gebracht wird, veranlasst das heftigste Niesen, verbunden mit Kopfweh und Uebelkeit, wie es überhaupt von sehr giftiger, dem Brucin ähnlicher Wirkung ist, und innerlich genommen schon in sehr kleinen Gaben fürchterliches Erbrechen und Abführen, und in nur etwas grössern Gaben den Tod unter Starrkrämpfen bewirkt, $^1/_{16}$ Gran ist schon im Stande, eine junge Katze in 10 Minuten zu tödten. Beim Erwärmen wird das Veratrin anfänglich undurchsichtig, schmilzt später, etwa bei 110° zu einer ölartigen Flüssigkeit, und wird bei fortgesetzter Erhitzung zerstört, ohne dass ein Zeichen von einer Sublimation des Alkaloids eintritt. Merck will es jedoch, bei sehr vorsichtigem Erhitzen, sublimirt erhalten haben.

Concentrirte Salpetersäure nimmt auf Zusatz von Veratrin eine hochrothe, später gelbe, conc. Schwefelsäure eine anfänglich gelbe, dann schön blutrothe, endlich violette Färbung an. Enthält eine solche Lösung nur $^1/_{3000}$ Veratrin, so ist diese Färbung nach Vasmer's Angabe amethystroth, beinahe dunkelroth, bei $^1/_{300}$ Veratrin ist sie dunkelroth, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet dieselbe. In warmer, verdünnter Essigsäure löst sich das Veratrin leicht, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak weiss und krystallinisch gefällt. In Wasser und alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich, in 8 Th. kaltem und 2 Th. siedenden Alkohol, in 50 Th. Aether löslich. Auch in Terpentinöl ist das Veratrin in der Wärme nicht unlöslich. Seine Lösungen bläuen rothes Lackmuspapier, und färben rothes Dahlienpapier grün.

Die Veratrinsalze verhalten sich neutral, nur mit Wasser ver-

dünnt reagiren sie sauer, und zeigen einen scharfen, brennenden Geschmack. Nach Planta zeigen die Veratrinsalze gegen Reagentien folgendes Verhalten: Kali, Natron, Ammoniak, sowie kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, fällen weiss, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht merklich löslich, Chlorgold schwefelgelb, Rhodankalium flockig und hellroth, Jodkalium gelblichweiss und käsig, Jodtinctur kermesbraun und Pikrinsäure schwefelgelb. Gallussäure trübt die Veratrinsalze nur, wird jedoch die geringste Quantität Chlorwasserstoff hinzugefügt, so entsteht alsbald dichte, weisse Fällung. Eine verdünnte, salzsaure Lösung des Veratrins wird zwar durch Platinchlorid nicht getrübt, dagegen erzeugt eine concentrirte mit diesem Reagens einen gelben, krystallinischen Niederschlag. In der mit Weinsteinsäure versetzten Lösung der Veratrinsalze entsteht durch doppelt kohlensaures Natron, nicht aber durch die entsprechende Kaliverbindung eine Fällung. Die bekanntesten Alkaloide lassen sich überhaupt nach der Eigenschaft der Weinsteinsäure, gewisse Basen vor der Fällung durch doppelt kohlensaure Alkalien zu schützen, in zwei Gruppen theilen. Fällbar sind auf diese Weise: Cinchonin, Narcotin, Strychnin und Veratrin, dessgleichen nach eigenen Versuchen Piperin; nicht fällbar Chinin, Morphium und Brucin (Oppermann). Ausserdem sind nicht fällbar nach eigenen Versuchen: Caffeïn, Atropin, Codeïn. Nach längerer Zeit werden nach eigenen Resultaten gefällt: Emetin, Delphinin und Chelidonin, letzteres krystallinisch.

Reines salzsaures Veratrin bildet kurze, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, durch Wärme leicht zerstörbare Nadeln. Auf 1 At. Säure = 455,180 enthält es 1 At. Basis = 3418,554 (Couërbe).

Schwefelsaures Veratrin ist durch Lösen des Alkaloids in warmer, verdünnter Schwefelsäure darstellbar, und schiesst beim Verdunsten in langen, schmalen, vierseitigen Nadeln an. 2 At. Krystallisationswasser, welche in dem Salz enthalten sind, entweichen beim Erhitzen. 100 Veratrin sind nach Couërbe mit 14,66 Schwefelsäure in diesem Salz verbunden.

Unreine Veratrinsalze sind nicht krystallisationsfähig. Das Veratrin, sowie auch einige Salze desselben, finden in der Arzneikunde Anwendung.

Sabadillin.

Der Name Sabadillin ist dem spanischen *Sabadille* oder vielmehr *Cebadilla* entnommen. Letzteres Wort ist das Diminutivum von Cebado (Gerstenkorn), d. i. eine Pflanze mit Gerstenkorn-ähnlichen, jedoch kleineren Samen.

Vorkommen. Gleichfalls im Sabadillsamen.

Entdeckt von Couërbe 1834. Es ist dieses Couërbe'sche Sabadillin durchaus nicht mit dem Meissner'schen (unreinen Veratrin) zu verwechseln.

Darstellungs-Methode nach Couërbe: Sabadillsamen werden mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist durch Destillation entfernt, das zurückbleibende Extract in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Blutkohle digerirt, und die Lösung durch ein Alkali gefällt. 1 Pfund Samen geben so behandelt 72 Gran Niederschlag. Letzterer besteht aus Veratrin, krystallisationsfähigem Sabadillin und noch einer dritten unkrystallinischen Salzbasis (*Monohydrate de Sabadilline*), ausserdem enthält er noch zwei andere, nicht basische Substanzen. Um das Sabadillin rein daraus abzuscheiden, löst man den Niederschlag wiederum in verdünnter Schwefelsäure, und fügt so lange Salpetersäure hinzu, als noch ein schwarzer, pechartiger, weiter noch nicht untersuchter Niederschlag gefällt wird. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird verdampft, und der gelbliche, harzige Rückstand mit Wasser gekocht, Veratrin und eine nicht basische Substanz bleiben ungelöst zurück; Sabadillin und die dritte, vorerwähnte Basis werden gelöst. Aus dem unlöslichen Rückstand kann durch Aether das Veratrin ausgezogen werden. Wird die ätherische Lösung des Veratrins verdunstet, so bleibt das Veratrin als eine ungefärbte, harzartige, spröde, unkrystallinische bei 115° schmelzbare Masse zurück, deren sonstige Eigenschaften von dem, nach andern Methoden bereiteten Alkaloid nicht verschieden sind. Was nach dem Behandeln des zuerst erwähnten, in siedendem Wasser unlöslichen Rohproductes mit Aether, welcher, wie angegeben, das Veratrin entzieht, zurückbleibt, ist ein eigenthümliches Harz, am besten Veratrinharz genannt. Couërbe nannte es höchst unpassend gleichfalls Veratrin, und bezeichnete es zum Unterschied von dem Alkaloid, welches er la veratrine nannte, mit dem Namen le veratrine. Dieses Veratrinharz, welches man auch wohl Helonin genannt hat, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, braun, löslich in Weingeist, schmilzt bei 185°, wird beim starken Erhitzen zersetzt, und gibt die Destillationsproducte stickstoffhaltiger Körper. Es verbindet sich zwar mit Säuren, sättigt jedoch dieselben nicht, und erzeugt keine salzartigen und der Krystallisation fähigen Verbindungen. Seine Bestandtheile sind $N_2 O_6 C_{28} H_{44}$, doch ermangelt die eben angegebene Analyse einer jeden Controle.

Beim Erkalten der oben erwähnten wässerigen Lösung schiesst nur das Sabadillin in schwach röthlich gefärbten, sternförmig-gruppirten, sechsseitigen Säulen an, eine geringe Menge desselben bleibt

gelöst. Das Sabadillin ist im reinen, umkrystallisirten Zustande ungefärbt, unerträglich scharf schmeckend, bei 200° schmilzt es zu einer braunen, harzähnlichen Masse, und verliert dabei 9,53% Wasser, in höherer Temperatur erleidet es Zersetzung, ohne zu sublimiren. Das Sabadillin ist schwierig in kaltem Wasser, nach Hübschmann in 143 Th. siedenden Wassers und auch in Weingeist löslich, aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt es jedoch nicht. Aether äussert nach Hübschmann fast keine Einwirkung, es besitzt stark alkalische Reaction, und erzeugt mit Säuren meist krystallinische Salze. Starke Säuren äussern zersetzende Einwirkung. 100 Theile Sabadillin neutralisiren 19 Th. Schwefelsäure. Nach einer Analyse des schwefelsauren Sabadillins ist das Atomgewicht dieses Alkaloids = 2637,68. Die Bestandtheile des Sabadillins im geschmolzenen Zustande sind nach Couërbe: $C_{20} H_{13} N O_5$. In 100 Theilen:

$$= C_{64,55}\ H_{6,85}\ N_{7,50}\ O_{21,10}$$
$$C_{64,18}\ H_{6,88}\ N_{7,95}\ O_{20,09}.$$

Beim ferneren Verdampfen der Flüssigkeit, aus welcher das Sabadillin krystallisirt ist, sondern sich sehr scharf schmeckende, ölartige, beim Erkalten zu einer rothbraunen, harzähnlichen, spröden Substanz erstarrende Tropfen aus. Couërbe wies die alkalische Reaction dieses Körpers nach, und nannte ihn zuerst Resingomme, (Gummiharz), später *Monohydrate de Sabadillin.* Er ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, unlöslich in Aether, bei 150° schmelzbar, sättigt ungefähr ebenso viel Säure, als Sabadillin, und bildet krystallisirbare Salze, aus welchen die Basis durch ein Alkali ausgeschieden wird. Seine Formel ist nach Couërbe: $C_{20} H_{28} N_2 O_6$

Procentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C	60,998	61,68
H	7,251	7,04
N	7,230	7,13
O	24,521	24,20

Es ist demgemäss dieses *Monohydrate de Sabadillin* von dem geschmolzenen Sabadillin nur durch den Gehalt von 1 At. Wasser verschieden. Dieses Wasser lässt sich jedoch durch Schmelzen nicht austreiben. Die Verbindungen, welche das *Monohydrate de Sabadillin* mit Säuren eingeht, sind von den Veratrin- und Sabadillinsalzen verschieden.

B. Simon stellt die Behauptung auf, dass das Couërbe'sche Sabadillin eine Verbindung von Harznatron mit Harzveratrin, oder besser gesagt von harzsaurem Natron mit harzsaurem Veratrin sei. Durch Lösung derselben in verdünnter Schwefelsäure und nachheriges

Versetzen mit überschüssigem Ammoniak werde reines Veratrin gefällt. Hübschmann hat jedoch in neuester Zeit nachgewiesen, dass in der That Sabadillin als zweites Alkaloid neben dem Veratrin im Sabadillsamen existirt. Hübschmann beschreibt das Sabadillin als ein weisses, amorphes, nicht zum Niesen reizendes Pulver. Nach Hübschmann trübt sich eine wässerige Lösung des Sabadillins durch Ammoniak nicht, wohl aber durch kohlensaures Kali, welches jedoch nur ²/₃ des genannten Alkaloids niederschlägt, und es bildet dieser Niederschlag beim Erhitzen der Flüssigkeit eine harzähnliche Masse Auf das Veratrin ist Wasser ohne wahrnehmbare Einwirkung. Hübschmann gibt zur Unterscheidung des Veratrins von dem Sabadillin endlich noch folgendes Kriterium an: Ein Theil Sabadillin in 4 Th. verdünnter Schwefelsäure und 100 Th. Wasser gelöst trübt sich durch Ammoniak nicht, während eine ebenso bereitete Veratrinlösung durch das genannte Reagens starke Trübung erleidet.

Jervin.

Der Name Jervin kommt aus dem Spanischen und zwar von *Jerva* d. i. Gift des *Helleborus albus de Balastera.*

Entdecker: E. Simon, später auch von Will untersucht.

Vorkommen: Neben Veratrin und Sabadillin in der Wurzel des *Veratrum album.*

Formel: $C_{60} H_{45} N_2 O_5$. In 100 Theilen:

60 At.	Kohlenstoff	4500,0	360	76,41	
45 „	Wasserstoff	562,5	45	9,36	
2 „	Stickstoff	350,0	28	5,89	
5 „	Sauerstoff	500,0	40	8,34	
1 „	Jervin =	5912,5	473	100,00	(Will).

Krystallisirtes Jervin enthält 4 At. Wasser. Das Jervin steht, seiner Zusammensetzung nach, weiter in keiner besondern Beziehung zu den bis jetzt untersuchten organischen Salzbasen.

Darstellung: Ein alkoholisches Extract der Wurzel wird mit salzsaurem Wasser mehrmals ausgekocht, und die geklärte saure Flüssigkeit mit gelöstem reinem, namentlich schwefelsäurefreiem, kohlensaurem Natron gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Kohle, und entfernt durch Destillation den Weingeist beinahe vollkommen, jedoch nicht gänzlich. Der erkaltete Rückstand bildet grösstentheils eine krystallinische Masse, die durch Auspressen von dem grössten Theile des Veratrins, welches nicht krystallisationsfähig ist, befreit wird. Der Rückstand gibt, wenn er nochmals mit Alkohol angefeuchtet und wiederum ausgepresst wird, beinahe reines Jervin. Die ausgepresste Flüssigkeit enthält ein Gemenge von Ve-

ratrin und Jervin, sie wird bis zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schlägt sich schwer lösliches schwefelsaures Jervin nieder, und leicht lösliches schwefelsaures Veratrin ist in der Flüssigkeit enthalten. Die eben erwähnte Behandlung mit Schwefelsäure muss mit dem Rückstand nochmals wiederholt werden. Das schwefelsaure Jervin ist durch kohlensaures Natron in der Siedhitze zu zerlegen (Simon).

Das Jervin ist weiss, krystallinisch, beim Erhitzen zu einer fast wasserhellen, ölartigen Flüssigkeit schmelzbar, bei 200° unter Bräunung zersetzbar und noch stärker erhitzt mit russender Flamme verbrennlich, ohne einen Rückstand zu lassen. In Wasser ist es beinahe unlöslich, löslich dagegen in Alkohol (Will). Beim Schmelzen mit Aetzkali entwickelt es Ammoniakgas.

Schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Jervin sind in Wasser, wie auch in überschüssigen Mineralsäuren schwer löslich. Die Verbindung mit Schwefelsäure ist die schwerlöslichste, zwar wird sie beim Kochen mit vielem Wasser gelöst, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder aus. In Alkohol werden die schwerlöslichen Jervinsalze zwar gelöst, doch minder leicht, als die Salze der übrigen organischen Basen im Allgemeinen.

Essigsaures Jervin ist im Wasser leicht löslich, und wird aus seinen Lösungen durch Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, wie auch durch Ammoniak in voluminösen Flocken gefällt. Ammoniak, im Ueberschuss zugesetzt, löst es, wenn schon schwierig, wiederum auf. Das essigsaure Jervin verliert im lufttrocknen Zustande bei 130° 6,88 Wasser, und erzeugt mit Chlorplatin einen schön hellgelben, flockigen Niederschlag, welcher, ohne Zersetzung zu erleiden, leicht vollkommen ausgewaschen werden kann. Die Bestandtheile dieses Platindoppelsalzes sind nach Will: Je.H, Cl + Pt Cl_2. Bei der Verbrennung bleiben 14,33—14,55 Platin im Rückstande.

Phosphorsaures Jervin ist gleichfalls ein leicht lösliches Salz.

Colchicin.

Der Name Colchicin kommt von *Colchicum*, und dieses von der Landschaft Colchis in Kleinasien, in welcher die Pflanze nach der Angabe des Dioscorides häufig vorkommt.

Entdecker: Pelletier und Caventou, jedoch von denselben irriger Weise für Veratrin gehalten, später wurde von Geiger und Hesse die Eigenthümlichkeit dieses Alkaloids dargethan.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In allen Theilen der Herbstzeitlose (*Colchicum au-*

tumnale), muthmaasslich auch in andern Arten der Gattung Colchicum. Obschon diese Pflanze neuerdings eine eigenthümliche Pflanzenfamilie, die Colchiceen, bildet, so ist es doch zweckmässig, das Colchicin, wegen der mannigfaltigen Analogien, die es mit dem Veratrin und Sabadillin hat, bei den Alkaloiden der Veratreen, abzuhandeln, auch ist dieses um so mehr statthaft, da die Gattung Colchicum früher überhaupt der Familie der Veratreen zugezählt wurde.

Die Darstellung des Colchicins ist der des Daturins sehr ähnlich. Man zieht nemlich zerstossenen Herbstzeitlosensamen mit Alkohol, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, in der Wärme aus, versetzt diesen sauren Auszug, um die freie Säure zu entfernen, mit Kalkhydrat, sättigt das Filtrat mit Schwefelsäure, wodurch Gyps gefällt wird, und zieht den Alkohol bei gelinder Wärme etwa bis auf ein Viertel ab. Sodann wird die concentrirte, wässerige Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensaurem Kali versetzt, der Niederschlag zwischen vielfach gelegtem Druckpapier ausgepresst, der getrocknete Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, die filtrirte Flüssigkeit bis zur Entfärbung mit Blutkohle behandelt, und das Filtrat in möglichst gelinder Wärme verdampft. Sollte das Colchicin noch nicht gehörig rein, namentlich nicht ganz farblos, sein, so ist es durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle zu reinigen. Auch kann es an eine wässerige Säure, etwa an verdünnte Schwefelsäure, gebunden, die Lösung mit überschüssigem Aetzkalk zerlegt, und das Colchicin mit Aether ausgezogen werden. Der Aether ist hierauf durch Destillation zu entfernen, der Rückstand mit Alkohol auszuziehen, dieser Auszug, falls es erforderlich sein sollte, mit Blutkohle vollständig zu entfärben und zu filtriren. Das Filtrat endlich ist mit ein wenig Wasser zu versetzen, und bei gelinder Wärme zu verdampfen. Auf ähnliche Weise kann Colchicin auch aus den Blumen und der im Juli ausgegrabenen, frischen Wurzel der Herbstzeitlose dargestellt werden.

Die Erklärung dieses Processes ist wie bei dem Daturin, Veratrin und den übrigen organischen Basen überhaupt. Nur verdient es Beachtung, dass das Colchicin, seiner leichten Löslichkeit in Wasser halber, nicht leicht ohne grossen Verlust durch blosses Fällen, wie das Veratrin, dargestellt werden kann, und demgemäss auf die vorgeschriebene Art gereinigt werden muss.

Das Colchicin schiesst aus einer geistig-wässerigen Lösung in zarten, farblosen Säulen und Nadeln an, beim Verdampfen einer geistigen oder ätherischen Lösung bleibt es zum Theil als eine durchsichtige, firnissartige Masse zurück; es ist geruchlos, sehr bitter, später anhaltend kratzend-scharf, aber nicht brennend, wie das Ve-

ratrin, schmeckend, auch erregt sein Staub kein Niesen. Schon in sehr geringer Gabe erregt das Colchicin heftiges Erbrechen und Purgiren, in grössern Gaben wirkt es heftig, ja sogar tödtlich. $^{1}/_{16}$ Gr. tödtete nach 12 Stunden eine junge Katze unter Schaumbildung vor dem Maule und kolikartigen, krampfhaften Krümmungen, Erbrechen und Purgiren. Das Colchicin zeigt im wasserhaltigen Zustande nur sehr schwache, alkalische Reaction, doch röthet es Rhabarbarin (??), und färbt geröthetes Lackmuspapier blau, es ist luftbeständig, in gelinder Wärme leicht schmelzbar, und wird bei gesteigerter Hitze dem Veratrin ähnlich zersetzt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit heller Flamme, und hinterlässt hierbei eine zwar schwierig, jedoch zuletzt vollständig abbrennende Kohle. Durch conc. Salpetersäure wird es dunkelviolett oder blau gefärbt, und die Farbe changirt schnell in Olivengrün und Gelb, conc. Schwefelsäure färbt es gelbbraun, nicht violett, wodurch es sich vom Veratrin unterscheidet. Ebenso unterscheidet sich das Colchicin von dem Veratrin bestimmt dadurch, dass erstgenanntes Alkaloid in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die verdünnte Lösung verdickt sich durch Jodtinctur schnell unter schöner Kermesfarbe, Platinchlorid fällt sie gelb, und Gallustinctur reichlich in weissen Flocken. In Alkohol löst sich das Colchicin leicht, dessgleichen wird es von Aether aufgenommen, Säuren neutralisirt es vollkommen, und zeigt, trotz seiner schwachen alkalischen Reaction, eine nicht unbedeutende Sättigungscapacität.

Die Colchicinsalze sind zum Theil krystallisationsfähig und luftbeständig, wie z. B. das schwefelsaure Colchicin, haben einen äusserst bittern, sodann kratzenden Geschmack und ähnliche Wirkung wie das Colchicin. Sie sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, ihre wässerige Lösung zeigt gegen Jodtinctur und Gallustinctur ein der wässerigen Lösung des Colchicins gleiches Verhalten, Platinchlorid bewirkt keine Fällung. Unorganische Alkalien fällen aus der conc. Lösung festes Colchicin, aus einer verdünnten Lösung wird jedoch nichts niedergeschlagen (Unterschied von Veratrinsalzen).

Das Colchicin findet zwar bis jetzt in der Heilkunde keine Anwendung, dürfte aber wegen der sichern Dosenbestimmung den übrigen officinellen Präparaten des Colchicums vorzuziehen sein.

Menispermin.

Der Name Menispermin kommt von *Menispermum*, letzteres ist aus *μην* (Mond) und *σπερμα* (Samen) bezüglich auf die Gestalt der Frucht zusammengesetzt.

Entdecker: Pelletier und Couërbe 1834.

Darstellungs-Methode: Die oben genannten Samen werden mit Weingeist ausgezogen, der grösste Theil desselben durch Destillation entfernt, dem Rückstand etwas Wasser zugesetzt, und mit Bittererde digerirt. Der Niederschlag wird hierauf mit heissem Wasser bis zur Erschöpfung behandelt, und beim Erkalten der im warmen Zustande filtrirten Flüssigkeit schiesst Crotonin an.

Dessgleichen kann das Crotonin durch Kochen von Crotonöl mit Bittererde und Wasser dargestellt werden. Der zusammenhängende Bodensatz muss auf einem Filter gesammelt, getrocknet, dann mit Weingeist ausgekocht, die noch warme Lösung filtrirt und hierauf verdunstet werden. Beim Erkalten derselben schiesst gleichfalls Crotonin an.

Das Crotonin stellt eine zusammenhängende, aus kleinen Krystallen bestehende Masse dar. Es ist in der Wärme schmelzbar, in höherer Temperatur zersetzbar, nicht flüchtig, beinahe unlöslich in Wasser, dagegen, wie aus den Bereitungsmethoden erhellt, in siedendem Alkohol löslich, und sich beim Erkalten zum grössten Theil aus dieser Lösung, welche stark alkalische Reaction zeigt, ausscheidend. Schwefelsaures und phosphorsaures Crotonin sind unkrystallinisch.

Weppen erklärt dieses vermeintliche Crotonin für nichts Anderes, als alkalisch reagirende Talkerdeseife. Crotonin, von ihm nach der Brandes'schen Methode bereitet, reagirte zwar alkalisch, brannte aber auf dem Platinblech nicht vollständig ab, und neutralisirte Säuren nicht. Bei der Digestion dieses vermeintlichen Alkaloids mit verdünnter Schwefelsäure, scheidet sich eine Oelschicht ab, welche, gehörig ausgewaschen, sich in Alkohol leicht löst und mit Natron verseift.

Cicutin.

Der Name Cicutin von *Cicuta*, und letzteres von κικυς (Feuchtigkeit) wegen des feuchten Standortes der Pflanze.

Entdecker: Polex und gleichzeitig Wittstein.

Vorkommen: In der frischen Wurzel, dem Kraut und Samen der *Cicuta virosa* (Wasserschierling), nicht zu verwechseln mit Coniin, welches letztere man früher auch wohl Cicutin genannt hat.

Darstellungs-Methode: Die zerriebenen Wurzeln sind auszupressen, der Rückstand muss sodann nochmals mit etwas schwefelsaurem Wasser digerirt und wieder gepresst werden. Die vereinigten Flüssigkeiten sind sodann nach dem Klären zu verdunsten, und der Rückstand mit reinem Kali zu destilliren. In dem Destillat ist etwas in Wasser gelöstes Cicutin enthalten, welches alkalische Reaction

zeigt, und einen höchst unangenehmen, sogar widerlichen Geruch besitzt. Die näheren Eigenschaften dieser flüchtigen Base sind nicht ermittelt.

Von Wittstein ist dieses Alkaloid auf gleiche Weise aus dem Kraute und Samen der genannten Pflanze erhalten worden.

Pastinacin.

Auf ähnliche Weise, wie aus der *Cicuta virosa*, hat Wittstein auch aus dem Samen des *Pastinaca sativa* ein stark alkalisch reagirendes, laugenhaft-urinös riechendes Destillat erhalten, in welchem er ein Alkaloid vermuthet. Weitere Versuche fehlen.

Chärophillin.

Name von der Pflanzengattung *Chaerophyllum*, und letzteres von *χαίρω* (sich freuen) und *φυλλον* (Blatt), d. h. blattreich, wegen der zahlreichen Blätter der Pflanze, entnommen.

Entdecker: Polstorff.

Vorkommen in dem Samen des *Chaerophyllum bulbosum* (knolliger Kälberkropf).

Darstellungs-Methode: Der genannte Same wird mit Kalihydrat destillirt, und das Destillat mit Schwefelsäure neutralisirt, es bleiben hiebei nach dem Abdampfen irisirende Blättchen von schwefelsaurem Chaerophyllin zurück.

Ein weiteres ist von dieser angeblichen, flüchtigen und sehr giftigen Basis nicht bekannt.

Cynapin.

Der Name Cynapin von *Cynapium*, letzteres von *κύων* (Hund) und *ἄπιον* (Eppich), daher der Name Hundspetersilie.

Entdecker: Ficinus 1827.

Vorkommen: In *Aethusa Cynapium*.

Dieses noch sehr problematische Alkaloid ist in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich, zeigt alkalische Reaction und krystallisirt in rhombischen Säulen. Das schwefelsaure Cynapin soll ein krystallinisches Salz sein.

Aconitin.

Der Name Aconitin kommt von *Aconitum*, letzteres ist ursprünglich dem griechischen *ἀκονίτον* entlehnt, ist aus *ἀ* (ohne) und *κονιος* (staubig) zusammengesetzt, und soll eine an nackten Felsen vorkommende Pflanze bedeuten.

Entdecker: Geiger und Hesse 1833.

Formel: $C_{60} H_{47} N O_{14}$. In 100 Theilen:

60 At.	Kohlenstoff		4500	360	67,54
47 „	Wasserstoff		587,5	47	8,82
1 „	Stickstoff		175	14	2,62
14 „	Sauerstoff		1400	112	21,02
1 „	Aconitin	=	6662,5	533	100,00 (Planta).

Vorkommen: In *Aconitum Napellus* L., muthmaasslich auch in allen andern scharfen Aconitarten. Da es feststeht, dass der Sturmhut (Aconit) aconitsauren Kalk enthält, so ist mit einiger Bestimmtheit anzunehmen, dass das Aconitin partiell wenigstens an Aconitsäure gebunden ist. Ein anderer Theil des Aconitins tritt mit der, in der genannten Pflanze gleichfalls enthaltenen Gerbsäure zweifelsohne auf.

Darstellungs-Methoden: Es sind dieselben denen des Colchicins, Veratrins, Hyoscyamins u. s. w. im Allgemeinen ähnlich, und namentlich kann es aus den frischen Blättern mit Vortheil dargestellt werden. Der frisch ausgepresste Saft derselben wird, nachdem er aufgekocht und filtrirt ist, mit Kalkhydrat versetzt, wohl geschüttelt, dann wieder filtrirt, und das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Kali versetzt. Es wird dieses Gemisch hierauf mit Aether bis zur Erschöpfung geschüttelt, und der Aether abdestillirt, wo dann reines Aconitin zurückbleibt. Aehnlich lässt sich das Aconitin auch aus dem frisch bereiteten Extracte der Pflanze darstellen.

Getrocknete, scharfe Blätter werden mit Alkohol in der Real-schen Presse ausgezogen, dieser geistige Auszug mit Kalkhydrat versetzt, filtrirt, dieses Filtrat mit etwas Schwefelsäure vermischt, nochmals filtrirt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, und der Rest des Alkohols durch Verdunsten in möglichst gelinder Wärme entfernt. Hierauf wird die Flüssigkeit zum Absetzen an einen kalten Ort gestellt, nach dem Erkalten wiederum filtrirt, das klare Filtrat mit kohlensaurem Kali zerlegt, der entstandene Niederschlag gut zwischen Druckpapier so lange gepresst, als letzteres noch Feuchtigkeit aufnimmt, nach dem Trocknen in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle versetzt, und das mit etwas Wasser versetzte Filtrat verdampft. Ist das erhaltene Aconitin noch unrein und gefärbt, so muss es, auf ähnliche Weise wie das Colchicin, durch Binden an wässerige Schwefelsäure, Zersetzen des entstandenen schwefelsauren Aconitins mit überschüssigem Aetzkalk, Ausziehen des Aconitins mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und

Verdampfen der mit ein wenig Wasser versetzten alkoholischen Lösung gereinigt werden.

Dessgleichen kann man ein alkoholisches Extract der trockenen Wurzel mit einer verdünnten Säure (etwa Schwefelsäure) behandeln, um das fette Oel abzuscheiden. Dann fügt man zu der sauren Lösung des schwefelsauren Aconitins Ammoniak in einem geringen Ueberschusse, und reinigt das gefällte Aconitin durch Lösen in Aether und Behandeln mit Blutkohle auf die gewöhnliche Weise. Der ganze Process ist bei möglichst gelinder Temperatur auszuführen (T. Morson).

Getrocknete Sturmhutblätter werden mit Alkohol ausgezogen, das alkoholische Extract in Wasser gelöst, filtrirt, und die Flüssigkeit zur Dicke eines Syrups verdampft. Der Rückstand wird in Alkohol von 40° gelöst, mit Blutkohle behandelt, filtrirt, und das Alkohol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, filtrirt, mit ein wenig Schwefelsäure versetzt, nochmals durch Kohle filtrirt, eingedickt und mit Kalkmilch versetzt. Es entsteht ein gelber, das Aconitin enthaltender Niederschlag. Nachdem derselbe von der darüber befindlichen Flüssigkeit getrennt und getrocknet ist, wird er mit kochendem Alkohol behandelt, filtrirt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, und der harzige Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das so erzeugte schwefelsaure Aconitin wird durch Blutkohle entfärbt, und das gelbliche Filtrat durch Ammoniak zersetzt (Berthemot).

Vielleicht dürfte das Aconitin einfacher und reichlicher aus dem Samen des Aconits, ähnlich dem Coniin, erhalten werden.

Die Aetiologie des Processes der Darstellung des Aconitins ist dem Wesentlichen nach wie bei dem Colchicin, Daturin, Veratrin u. s. w.

Das Aconitin krystallisirt bei dem Verdampfen einer geistig-wässerigen Lösung theilweise in weissen Körnchen, bleibt aber oft als eine farblos durchsichtige, glasartig glänzende, vollkommen trockne, brüchige Masse zurück. Es ist schwerer als Wasser, luftbeständig, geruchlos, bitter, dann anhaltend scharf und kratzend schmeckend, doch besitzt das Aconitin bei weitem nicht die brennende, mehrere Stunden anhaltende Schärfe des Krautes, nur dem unreinen, noch bräunlich gefärbten Alkaloid ist dieselbe noch theilweise eigenthümlich. Man ist demgemäss zu der Vermuthung berechtigt, dass diese brennende Schärfe des Aconitin durchaus nicht wesentlich ist, sondern vielmehr einem andern, innig anhängenden, flüchtigen, dem Anemonin ähnlichen Stoff angehört (Geiger). Das Aconitin wirkt im höchsten Grade giftig, $^1/_{50}$ Gran, in wenig wässerigem Weingeist gelöst, ist genügend, einen Sperling nach Verlauf einiger

Minuten zu tödten, $^1/_{10}$ Gran wirkt blitzähnlich tödtend, ohne dass jedoch hierbei Starrkrampf, wie bei dem Coniin, eintritt. Die Wirkung scheint von der Schärfe durchaus unabhängig, indem mehr oder minder scharf schmeckendes Alkaloid gleiche Wirkung auf den thierischen Organismus ausüben. Das Aconitin, äusserlich in das Auge gebracht, erregt, obschon nur kurze Zeit, Erweiterung der Pupille, im feuchten Zustande reagirt es stark und anhaltend alkalisch, nach Planta ist es bei 80° zu einer durchsichtigen, glasigen Masse schmelzbar, übrigens nicht flüchtig, und liefert, der trockenen Destillation ausgesetzt, ammoniakalische Dämpfe. An der Luft erhitzt, verbrennt es rasch mit lebhafter, Russ absetzender Flamme, und liefert eine glänzend schwarze Kohle, welche, ohne hiebei einen Rückstand zu lassen, später vollkommen abbrennt. In rauchender Salpetersäure ist es ohne Färbung löslich, Schwefelsäure färbt es zuerst gelblich, sodann schmutzig violettroth. Ein Theil Aconitin wird bei gewöhnlicher Temperatur von 150 Theile Wasser, in der Siedhitze von 50 Theile desselben gelöst, und eine heisse, wässerige, concentrirte Lösung trübt sich beim Erkalten, Aether löst es gleichfalls, Alkohol noch leichter. Jodtinctur verdickt eine verdünnte Aconitinlösung unter Kermesfarbe, Platinchlorid ist ohne Einwirkung, Gallustinktur, demgemäss auch gelöstes Tannin, fällt reichliche, weisse Flocken, und Goldchlorid bringt eine weissliche Trübung, später Bildung kleiner, gelber, körniger Krystalle zu Wege. Quecksilberchlorid und Rhodankalium fällen weiss und käsig, ersterer Niederschlag löst sich in Salmiak und Salzsäure nicht schwer. Pikrinsäure bewirkt einen dichten, schwefelgelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Das Aconitin neutralisirt die Säuren vollständig, und erzeugt mit denselben in Wasser und Alkohol leicht lösliche, durch Hitze zerstörbare Salze. So weit dieselben überhaupt bekannt sind, krystallisiren sie nicht, und bilden im trocknen Zustande eine gummiartige Masse. Sie haben einen bitteren, schwachen Geschmack, zeigen sehr giftige Wirkung, und ihre wässerige Lösung zeigt gegen die oben angeführten Reagentien ganz dasselbe Verhalten, wie die wässerige Lösung des Alkaloides. Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali fällen aus ihnen weisses, flockiges Aconitin, und überschüssiges Reagens löst nur wenig von dem Niederschlage auf, kohlensaures Ammoniak, doppelt kohlensaures Natron und phosphorsaures Natron fällen nicht.

Das Aconitin finden in neuester Zeit Anwendung, in der Arzneikunde, und ist auf jeden Fall den zum Theil veralteten, unsicheren Präparaten dieser Pflanze vorzuziehen, namentlich dürfte die

Anwendung des Alkaloids in solchen Fällen Platz greifen, wo es sich um rein narcotische Wirkung handelt.

Delphinin.

Der Name Delphinin von Delphinium, letzteres von δελφιν (Delphin) wegen angeblicher Aehnlichkeit der Nectarien dieser Pflanze mit der Gestalt eines Delphins.

Entdecker: Brandes, Lassaigne, und Feneulle, beinahe zu derselben Zeit 1819.

Formel: $C_{27} H_{19} NO_7$. In 100 Theilen:

27 At.	Kohlenstoff	2025,0	162	77,03
19 „	Wasserstoff	237,5	19	8,86
1 „	Stickstoff	175,0	14	6,61
7 „	Sauerstoff	700,0	56	7,50
1 „	Delphinin =	3137,5	251	100,00

O. Henry gibt folgende procentische Zusammensetzung:

C	77,50
H	8,81
N	5,58
O	8,06
	99,95

Vorkommen: In den sogenannten Stephanskörnern (Früchten des *Delphinium Staphisagria*) muthmaasslich an Aepfelsäure gebunden. Die grauen, höchstens kastanienbraunen Körner sind zur Bereitung des Alkaloids vorzugsweise geeignet, während die schwärzlichen Körner sehr arm an Delphinin sind (Couërbe).

Darstellungsmethoden: Zerstossene Samen werden mit schwefelsaurem Wasser digerirt, die Flüssigkeit hierauf durch ein Alkali oder besser durch Bittererde gefällt, und dem ausgewaschenen und getrockneten Niederschlage durch Weingeist das Delphinin entzogen. Um das Delphinin ungefärbt und rein zu erhalten, ist es nöthig, dasselbe an eine Säure zu binden, mit Thierkohle zu kochen, und hierauf mit ätzendem Ammoniak zu fällen (Berzelius).

Zerquetschte Samen werden mit siedendem Alkohol von 36° ausgezogen, und der Alkohol durch Destillation entfernt. Das rückständige, schwärzlichrothe, feste und sehr scharfe Extract ist mit verdünnter Schwefelsäure auszuziehen, und diese saure Lösung nach dem Filtriren mit Kali oder Ammoniak zu fällen. Das so erhaltene, sehr unreine Alkaloid ist nach dem Trocknen wiederum in siedendem Alkohol zu lösen, diese Lösung durch Thierkohle zu entfärben, abermals zu filtriren und zu verdampfen, wobei ein etwas reineres

Delphinin, wie es gewöhnlich als Handelswaare vorkommt, zurückbleibt. Ein Pfund Samen französ. Gewichtes gibt an Ausbeute etwa 55 — 60 Gran eines solchen Delphinins. Eben genanntes Präparat ist abermals in schwacher Schwefelsäure zu lösen, und dieser sehr verdünnten und filtrirten Lösung so lange tropfenweise Salzsäure zuzusetzen, als noch ein dunkelbrauner oder schwarzer, harzähnlicher Niederschlag gebildet wird, und bis die saure Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze abzugiessen, und das Delphinin durch eine verdünnte Kalilösung zu fällen. Das so erhaltene, stark alkalisch reagirende, jedoch immer noch nicht reine Product wird zur Entfernung des anhängenden Salpeters mit Wasser abgespült, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand ist eine gelbe, harzähnliche Masse, welche durch Aether des reinen Delphinins entzogen werden kann. Es bleibt eine in Aether unlösliche, scharfe, von Couërbe mit dem Namen Staphisain (Staphisagrin) belegte Substanz zurück. Letztere besteht aus $C_{32} H_{33} NO_4$ oder nach Couërbe aus $C_{16} H_{23} NO_2$, ist zwar in Säuren löslich, kann jedoch, da sie mit denselben keine salzartigen Verbindungen eingeht, den Alkaloiden nicht zugezählt werden. (Couërbe).

Gepulverte Samen werden mit Alkohol von 0,865, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, mehrmals behandelt, und die vereinigten, geistigen Flüssigkeiten mit überschüssigem, gelöschtem und gesiebtem Kalk (oder auch Bittererde) gefällt, es entsteht ein intensiv gelber oder graulicher Niederschlag, wobei die Flüssigkeit ebenfalls gelbe Färbung annimmt. Es wird diese letztere sorgsam filtrirt, und der Destillation unterworfen, es bleibt eine gleichsam fettige, grauliche, in Wasser fast unlösliche Substanz zurück, welcher durch Waschen mit lauwarmem Wasser die färbende Materie zu entziehen ist. Nachdem dieses geschehen, wird die zurückbleibende Substanz in schwefelsaurem Wasser gelöst, und noch heiss filtrirt, da sie beim Erkalten häufig gelatinirt. Die klare Flüssigkeit zeigt bernsteingelbe Farbe, und es wird aus ihr durch überschüssiges Ammoniak das Delphinin als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher durch Abspülen mit Wasser und Lösen in Alkohol von 0,845 von einem etwaigen Gehalt an phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia zu befreien ist. Das so erhaltene Delphinin, welches für ein reines Product zu halten ich jedoch weit entfernt bin, ist harzähnlich, an feuchter Luft zerreiblich und pulverisirbar (O. Henry).

Man kocht Stephanskörner mit Alkohol von 85%, aus, und filtrirt siedend heiss, beim Erkalten fällt Delphinin in einem höchst unreinen Zustande nieder (Brandes). Man fällt eine wässerige Abkochung

der Samen mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss. Das beim Erkalten in weisslichen Flocken ausgeschiedene, unreine Delphinin ist Behufs seiner Reinigung in sehr verdünnter Schwefelsäure zu lösen, wobei eine fettartige Substanz zurückbleibt, und nach Absonderung derselben ist die Lösung zu krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle von schwefelsaurem Delphinin kocht man mit Bittererde und Wasser, giesst die Flüssigkeit ab, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss, wo beim Erkalten Delphinin niederfällt. Brandes will auf diese Weise aus 500 Gran Stephanskörner $40^1/_2$ Gran Alkaloid erhalten haben.

Man zieht zerkleinerte Samen mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt, fällt durch Ammoniak oder kohlensaures Kali, löst den entstandenen Niederschlag in heissem Alkohol, filtrirt und verdampft. Das erhaltene, etwas gefärbte und bei Anwendung von kohlensaurem Kali etwas von diesem Salze enthaltende Alkaloid ist an Salzsäure zu binden, und diese Lösung durch Bittererde zu zerlegen. Der mit kaltem Wasser abgewaschene Niederschlag wird durch nochmaliges Lösen in Alkohol einigermaassen gereinigt (Lassaigne und Feneulle.)

Das Delphinin kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, und erscheint, nach Couërbe's Methode dargestellt, als ein gelblicher, harzähnlicher Körper. Nach meinen eigenen Versuchen sondert sich jedoch das Delphinin beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in ausserordentlich kleinen Kryställchen ab. Die drusige Oberfläche desselben ist mit sehr kleinen Krystallspitzen bedeckt, welche, so weit es die Loupe erkennen lässt, dreiflächige Ecken darbieten, und ein rhomboedrisches Krystallsystem vermuthen lassen. Das Delphinin ist im gepulverten Zustande beinahe weiss, riecht schwach nach Ambra, schmeckt unerträglich scharf, anhaltend brennend, ist beinahe unlöslich in Wasser, doch nimmt Wasser den Geschmack desselben an, leicht in Aether löslich, auch fette und ätherische Oele äussern lösende Einwirkung. Nach meinen eigenen und Casselmann's Versuchen lösen 60 Theile Alkohol von 80% Richter bei 12° Réaumur 6 Theile Delphinin, beim Kochen bei Weitem mehr. Delphininstaub, in die Nase gebracht, erregt heftiges Niesen, in die Augen gebracht, veranlasst er schmerzhafte, wenn schon rasch vorübergehende Augenentzündungen, wobei nach W. Kolbe's und meinen eigenen Erfahrungen Ueberschläge mit lauwarmer Milch schmerzlindernd und heilend sind. Das Delphinin schmilzt bei 120° und wird in höherer Temperatur zersetzt. Chlor äussert bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, wirkt aber bei 150°—160° zersetzend, es entsteht grüne, später dunkelbraune Färbung, und neben Salzsäure

Delphinin, wie es gewöhnlich als Handelswaare vorkommt, zurückbleibt. Ein Pfund Samen französ. Gewichtes gibt an Ausbeute etwa 55 — 60 Gran eines solchen Delphinins. Eben genanntes Präparat ist abermals in schwacher Schwefelsäure zu lösen, und dieser sehr verdünnten und filtrirten Lösung so lange tropfenweise Salzsäure zuzusetzen, als noch ein dunkelbrauner oder schwarzer, harzähnlicher Niederschlag gebildet wird, und bis die saure Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze abzugiessen, und das Delphinin durch eine verdünnte Kalilösung zu fällen. Das so erhaltene, stark alkalisch reagirende, jedoch immer noch nicht reine Product wird zur Entfernung des anhängenden Salpeters mit Wasser abgespült, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand ist eine gelbe, harzähnliche Masse, welche durch Aether des reinen Delphinins entzogen werden kann. Es bleibt eine in Aether unlösliche, scharfe, von Couërbe mit dem Namen Staphisain (Staphisagrin) belegte Substanz zurück. Letztere besteht aus $C_{32} H_{33} NO_4$ oder nach Couërbe aus $C_{16} H_{23} NO_2$, ist zwar in Säuren löslich, kann jedoch, da sie mit denselben keine salzartigen Verbindungen eingeht, den Alkaloiden nicht zugezählt werden. (Couërbe).

Gepulverte Samen werden mit Alkohol von 0,865, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, mehrmals behandelt, und die vereinigten, geistigen Flüssigkeiten mit überschüssigem, gelöschtem und gesiebtem Kalk (oder auch Bittererde) gefällt, es entsteht ein intensiv gelber oder graulicher Niederschlag, wobei die Flüssigkeit ebenfalls gelbe Färbung annimmt. Es wird diese letztere sorgsam filtrirt, und der Destillation unterworfen, es bleibt eine gleichsam fettige, grauliche, in Wasser fast unlösliche Substanz zurück, welcher durch Waschen mit lauwarmem Wasser die färbende Materie zu entziehen ist. Nachdem dieses geschehen, wird die zurückbleibende Substanz in schwefelsaurem Wasser gelöst, und noch heiss filtrirt, da sie beim Erkalten häufig gelatinirt. Die klare Flüssigkeit zeigt bernsteingelbe Farbe, und es wird aus ihr durch überschüssiges Ammoniak das Delphinin als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher durch Abspülen mit Wasser und Lösen in Alkohol von 0,845 von einem etwaigen Gehalt an phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia zu befreien ist. Das so erhaltene Delphinin, welches für ein reines Product zu halten ich jedoch weit entfernt bin, ist harzähnlich, an feuchter Luft zerreiblich und pulverisirbar (O. Henry).

Man kocht Stephanskörner mit Alkohol von 85%, aus, und filtrirt siedend heiss, beim Erkalten fällt Delphinin in einem höchst unreinen Zustande nieder (Brandes). Man fällt eine wässerige Abkochung

der Samen mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss. Das beim Erkalten in weisslichen Flocken ausgeschiedene, unreine Delphinin ist Behufs seiner Reinigung in sehr verdünnter Schwefelsäure zu lösen, wobei eine fettartige Substanz zurückbleibt, und nach Absonderung derselben ist die Lösung zu krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle von schwefelsaurem Delphinin kocht man mit Bittererde und Wasser, giesst die Flüssigkeit ab, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss, wo beim Erkalten Delphinin niederfällt. Brandes will auf diese Weise aus 500 Gran Stephanskörner 40½ Gran Alkaloid erhalten haben.

Man zieht zerkleinerte Samen mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt, fällt durch Ammoniak oder kohlensaures Kali, löst den entstandenen Niederschlag in heissem Alkohol, filtrirt und verdampft. Das erhaltene, etwas gefärbte und bei Anwendung von kohlensaurem Kali etwas von diesem Salze enthaltende Alkaloid ist an Salzsäure zu binden, und diese Lösung durch Bittererde zu zerlegen. Der mit kaltem Wasser abgewaschene Niederschlag wird durch nochmaliges Lösen in Alkohol einigermaassen gereinigt (Lassaigne und Feneulle.)

Das Delphinin kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, und erscheint, nach Couërbe's Methode dargestellt, als ein gelblicher, harzähnlicher Körper. Nach meinen eigenen Versuchen sondert sich jedoch das Delphinin beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in ausserordentlich kleinen Kryställchen ab. Die drusige Oberfläche desselben ist mit sehr kleinen Krystallspitzen bedeckt, welche, so weit es die Loupe erkennen lässt, dreiflächige Ecken darbieten, und ein rhomboedrisches Krystallsystem vermuthen lassen. Das Delphinin ist im gepulverten Zustande beinahe weiss, riecht schwach nach Ambra, schmeckt unerträglich scharf, anhaltend brennend, ist beinahe unlöslich in Wasser, doch nimmt Wasser den Geschmack desselben an, leicht in Aether löslich, auch fette und ätherische Oele äussern lösende Einwirkung. Nach meinen eigenen und Casselmann's Versuchen lösen 60 Theile Alkohol von 80% Richter bei 12° Réaumur 6 Theile Delphinin, beim Kochen bei Weitem mehr. Delphininstaub, in die Nase gebracht, erregt heftiges Niesen, in die Augen gebracht, veranlasst er schmerzhafte, wenn schon rasch vorübergehende Augenentzündungen, wobei nach W. Kolbe's und meinen eigenen Erfahrungen Ueberschläge mit lauwarmer Milch schmerzlindernd und heilend sind. Das Delphinin schmilzt bei 120° und wird in höherer Temperatur zersetzt. Chlor äussert bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, wirkt aber bei 150°—160° zersetzend, es entsteht grüne, später dunkelbraune Färbung, und neben Salzsäure

Delphinin, wie es gewöhnlich als Handelswaare vorkommt, zurückbleibt. Ein Pfund Samen französ. Gewichtes gibt an Ausbeute etwa 55 — 60 Gran eines solchen Delphinins. Eben genanntes Präparat ist abermals in schwacher Schwefelsäure zu lösen, und dieser sehr verdünnten und filtrirten Lösung so lange tropfenweise Salzsäure zuzusetzen, als noch ein dunkelbrauner oder schwarzer, harzähnlicher Niederschlag gebildet wird, und bis die saure Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze abzugiessen, und das Delphinin durch eine verdünnte Kalilösung zu fällen. Das so erhaltene, stark alkalisch reagirende, jedoch immer noch nicht reine Product wird zur Entfernung des anhängenden Salpeters mit Wasser abgespült, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand ist eine gelbe, harzähnliche Masse, welche durch Aether des reinen Delphinins entzogen werden kann. Es bleibt eine in Aether unlösliche, scharfe, von Couërbe mit dem Namen Staphisain (Staphisagrin) belegte Substanz zurück. Letztere besteht aus $C_{32} H_{33} NO_4$ oder nach Couërbe aus $C_{16} H_{23} NO_2$, ist zwar in Säuren löslich, kann jedoch, da sie mit denselben keine salzartigen Verbindungen eingeht, den Alkaloiden nicht zugezählt werden. (Couërbe).

Gepulverte Samen werden mit Alkohol von 0,865, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, mehrmals behandelt, und die vereinigten, geistigen Flüssigkeiten mit überschüssigem, gelöschtem und gesiebtem Kalk (oder auch Bittererde) gefällt, es entsteht ein intensiv gelber oder graulicher Niederschlag, wobei die Flüssigkeit ebenfalls gelbe Färbung annimmt. Es wird diese letztere sorgsam filtrirt, und der Destillation unterworfen, es bleibt eine gleichsam fettige, grauliche, in Wasser fast unlösliche Substanz zurück, welcher durch Waschen mit lauwarmem Wasser die färbende Materie zu entziehen ist. Nachdem dieses geschehen, wird die zurückbleibende Substanz in schwefelsaurem Wasser gelöst, und noch heiss filtrirt, da sie beim Erkalten häufig gelatinirt. Die klare Flüssigkeit zeigt bernsteingelbe Farbe, und es wird aus ihr durch überschüssiges Ammoniak das Delphinin als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher durch Abspülen mit Wasser und Lösen in Alkohol von 0,845 von einem etwaigen Gehalt an phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia zu befreien ist. Das so erhaltene Delphinin, welches für ein reines Product zu halten ich jedoch weit entfernt bin, ist harzähnlich, an feuchter Luft zerreiblich und pulverisirbar (O. Henry).

Man kocht Stephanskörner mit Alkohol von 85%, aus, und filtrirt siedend heiss, beim Erkalten fällt Delphinin in einem höchst unreinen Zustande nieder (Brandes). Man fällt eine wässerige Abkochung

der Samen mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss. Das beim Erkalten in weisslichen Flocken ausgeschiedene, unreine Delphinin ist Behufs seiner Reinigung in sehr verdünnter Schwefelsäure zu lösen, wobei eine fettartige Substanz zurückbleibt, und nach Absonderung derselben ist die Lösung zu krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle von schwefelsaurem Delphinin kocht man mit Bittererde und Wasser, giesst die Flüssigkeit ab, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss, wo beim Erkalten Delphinin niederfällt. Brandes will auf diese Weise aus 500 Gran Stephanskörner $40^1/_2$ Gran Alkaloid erhalten haben.

Man zieht zerkleinerte Samen mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt, fällt durch Ammoniak oder kohlensaures Kali, löst den entstandenen Niederschlag in heissem Alkohol, filtrirt und verdampft. Das erhaltene, etwas gefärbte und bei Anwendung von kohlensaurem Kali etwas von diesem Salze enthaltende Alkaloid ist an Salzsäure zu binden, und diese Lösung durch Bittererde zu zerlegen. Der mit kaltem Wasser abgewaschene Niederschlag wird durch nochmaliges Lösen in Alkohol einigermaassen gereinigt (Lassaigne und Feneulle.)

Das Delphinin kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, und erscheint, nach Couërbe's Methode dargestellt, als ein gelblicher, harzähnlicher Körper. Nach meinen eigenen Versuchen sondert sich jedoch das Delphinin beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in ausserordentlich kleinen Kryställchen ab. Die drusige Oberfläche desselben ist mit sehr kleinen Krystallspitzen bedeckt, welche, so weit es die Loupe erkennen lässt, dreiflächige Ecken darbieten, und ein rhomboedrisches Krystallsystem vermuthen lassen. Das Delphinin ist im gepulverten Zustande beinahe weiss, riecht schwach nach Ambra, schmeckt unerträglich scharf, anhaltend brennend, ist beinahe unlöslich in Wasser, doch nimmt Wasser den Geschmack desselben an, leicht in Aether löslich, auch fette und ätherische Oele äussern lösende Einwirkung. Nach meinen eigenen und Casselmann's Versuchen lösen 60 Theile Alkohol von 80% Richter bei 12° Réaumur 6 Theile Delphinin, beim Kochen bei Weitem mehr. Delphininstaub, in die Nase gebracht, erregt heftiges Niesen, in die Augen gebracht, veranlasst er schmerzhafte, wenn schon rasch vorübergehende Augenentzündungen, wobei nach W. Kolbe's und meinen eigenen Erfahrungen Ueberschläge mit lauwarmer Milch schmerzlindernd und heilend sind. Das Delphinin schmilzt bei 120° und wird in höherer Temperatur zersetzt. Chlor äussert bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, wirkt aber bei 150°—160° zersetzend, es entsteht grüne, später dunkelbraune Färbung, und neben Salzsäure

Delphinin, wie es gewöhnlich als Handelswaare vorkommt, zurückbleibt. Ein Pfund Samen französ. Gewichtes gibt an Ausbeute etwa 55 — 60 Gran eines solchen Delphinins. Eben genanntes Präparat ist abermals in schwacher Schwefelsäure zu lösen, und dieser sehr verdünnten und filtrirten Lösung so lange tropfenweise Salzsäure zuzusetzen, als noch ein dunkelbrauner oder schwarzer, harzähnlicher Niederschlag gebildet wird, und bis die saure Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Nach Verlauf von 24 Stunden ist die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze abzugiessen, und das Delphinin durch eine verdünnte Kalilösung zu fällen. Das so erhaltene, stark alkalisch reagirende, jedoch immer noch nicht reine Product wird zur Entfernung des anhängenden Salpeters mit Wasser abgespült, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand ist eine gelbe, harzähnliche Masse, welche durch Aether des reinen Delphinins entzogen werden kann. Es bleibt eine in Aether unlösliche, scharfe, von Couërbe mit dem Namen Staphisain (Staphisagrin) belegte Substanz zurück. Letztere besteht aus $C_{32} H_{33} NO_4$ oder nach Couërbe aus $C_{16} H_{23} NO_2$, ist zwar in Säuren löslich, kann jedoch, da sie mit denselben keine salzartigen Verbindungen eingeht, den Alkaloiden nicht zugezählt werden. (Couërbe).

Gepulverte Samen werden mit Alkohol von 0,865, welcher mit Schwefelsäure angesäuert ist, mehrmals behandelt, und die vereinigten, geistigen Flüssigkeiten mit überschüssigem, gelöschtem und gesiebtem Kalk (oder auch Bittererde) gefällt, es entsteht ein intensiv gelber oder graulicher Niederschlag, wobei die Flüssigkeit ebenfalls gelbe Färbung annimmt. Es wird diese letztere sorgsam filtrirt, und der Destillation unterworfen, es bleibt eine gleichsam fettige, grauliche, in Wasser fast unlösliche Substanz zurück, welcher durch Waschen mit lauwarmem Wasser die färbende Materie zu entziehen ist. Nachdem dieses geschehen, wird die zurückbleibende Substanz in schwefelsaurem Wasser gelöst, und noch heiss filtrirt, da sie beim Erkalten häufig gelatinirt. Die klare Flüssigkeit zeigt bernsteingelbe Farbe, und es wird aus ihr durch überschüssiges Ammoniak das Delphinin als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher durch Abspülen mit Wasser und Lösen in Alkohol von 0,845 von einem etwaigen Gehalt an phosphorsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia zu befreien ist. Das so erhaltene Delphinin, welches für ein reines Product zu halten ich jedoch weit entfernt bin, ist harzähnlich, an feuchter Luft zerreiblich und pulverisirbar (O. Henry).

Man kocht Stephanskörner mit Alkohol von 85% aus, und filtrirt siedend heiss, beim Erkalten fällt Delphinin in einem höchst unreinen Zustande nieder (Brandes). Man fällt eine wässerige Abkochung

der Samen mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss. Das beim Erkalten in weisslichen Flocken ausgeschiedene, unreine Delphinin ist Behufs seiner Reinigung in sehr verdünnter Schwefelsäure zu lösen, wobei eine fettartige Substanz zurückbleibt, und nach Absonderung derselben ist die Lösung zu krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle von schwefelsaurem Delphinin kocht man mit Bittererde und Wasser, giesst die Flüssigkeit ab, kocht den Niederschlag mit Alkohol, und filtrirt siedend heiss, wo beim Erkalten Delphinin niederfällt. Brandes will auf diese Weise aus 500 Gran Stephanskörner $40^1/_2$ Gran Alkaloid erhalten haben.

Man zieht zerkleinerte Samen mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt, fällt durch Ammoniak oder kohlensaures Kali, löst den entstandenen Niederschlag in heissem Alkohol, filtrirt und verdampft. Das erhaltene, etwas gefärbte und bei Anwendung von kohlensaurem Kali etwas von diesem Salze enthaltende Alkaloid ist an Salzsäure zu binden, und diese Lösung durch Bittererde zu zerlegen. Der mit kaltem Wasser abgewaschene Niederschlag wird durch nochmaliges Lösen in Alkohol einigermaassen gereinigt (Lassaigne und Feneulle.)

Das Delphinin kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, und erscheint, nach Couërbe's Methode dargestellt, als ein gelblicher, harzähnlicher Körper. Nach meinen eigenen Versuchen sondert sich jedoch das Delphinin beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in ausserordentlich kleinen Kryställchen ab. Die drusige Oberfläche desselben ist mit sehr kleinen Krystallspitzen bedeckt, welche, so weit es die Loupe erkennen lässt, dreiflächige Ecken darbieten, und ein rhomboedrisches Krystallsystem vermuthen lassen. Das Delphinin ist im gepulverten Zustande beinahe weiss, riecht schwach nach Ambra, schmeckt unerträglich scharf, anhaltend brennend, ist beinahe unlöslich in Wasser, doch nimmt Wasser den Geschmack desselben an, leicht in Aether löslich, auch fette und ätherische Oele äussern lösende Einwirkung. Nach meinen eigenen und Casselmann's Versuchen lösen 60 Theile Alkohol von 80% Richter bei 12° Réaumur 6 Theile Delphinin, beim Kochen bei Weitem mehr. Delphininstaub, in die Nase gebracht, erregt heftiges Niesen, in die Augen gebracht, veranlasst er schmerzhafte, wenn schon rasch vorübergehende Augenentzündungen, wobei nach W. Kolbe's und meinen eigenen Erfahrungen Ueberschläge mit lauwarmer Milch schmerzlindernd und heilend sind. Das Delphinin schmilzt bei 120° und wird in höherer Temperatur zersetzt. Chlor äussert bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, wirkt aber bei 150°—160° zersetzend, es entsteht grüne, später dunkelbraune Färbung, und neben Salzsäure

Bruche muschlig und glänzend ist, von Wasser und Alkohol leicht gelöst wird und keinen Geruch, aber einen sehr scharfen, bitteren und Eckel erregenden Geschmack besitzt. Aus diesem unreinen Präparat erhält man nach Merck's Vorschrift das reine Präparat am besten, wenn man das erstere in 4 Theilen schwach mit Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser löst, und diese Lösung so lange mit Sublimatlösung versetzt, als dadurch noch Fällung veranlasst wird. Der voluminöse Niederschlag ist nach sorgfältigem Abspülen mit kaltem Wasser in Alkohol zu lösen, die Lösung mit Schwefelbaryum zu fällen, aus derselben nach dem Filtriren der Baryt durch Schwefelsäure abzuscheiden, die Flüssigkeit mit mehr Wasser zu verdünnen, und so lange zu erhitzen, bis aller Alkohol verjagt ist. Endlich wird das Emetin mit ätzendem Ammoniak niedergeschlagen und Behufs vollständiger Reinigung mit kaltem Wasser abgewaschen.

Auch kann man aus der wässerigen Lösung des unreinen Emetins die färbenden Stoffe durch essigsaures Bleioxyd niederschlagen, das Filtrat mit Hydrothionsäure versetzen, wiederum filtriren, und mit einem Ueberschusse von reiner Bittererde digeriren. Der mit sehr kaltem Wasser abgespülte und getrocknete Niederschlag ist mit Alkohol auszuziehen, zu verdampfen, in einer wässerigen Säure zu lösen, die Lösung mit Blutkohle zu behandeln, zu filtriren, das Filtrat durch Verdampfen ziemlich stark zu concentriren, mit Ammoniak, Kali oder Bittererde zu fällen, der Niederschlag auszuwaschen und zu trocknen. Auch kann der Bittererde enthaltende Niederschlag nochmals mit Alkohol ausgezogen, und das Filtrat verdampft werden. Durch wiederholtes Lösen in Säuren, Versetzen der Lösung mit kalkfreier, animalischer Kohle und Fällen der conc. Lösung, wie oben angegeben, ist das Präparat zu reinigen. Die Merck'sche Methode ist jedoch auch nach meinen eigenen Erfahrungen die praktischste.

Die ursprüngliche Methode von Pelletier und Magendie ist folgende: Man entzieht der gepulverten Wurzel durch Aether das Fett, behandelt sodann mit kochendem Alkokol, vermischt mit Wasser, destillirt den Alkohol ab, trennt den mit etwas mehr Wasser vermischten Rückstand durch Filtriren von dem abgesetzten Fett, und fällt durch Bittererde das Emetin. Die weitere Reinigung des Alkaloids ist bekannt. Pelletier und Magendie erhielten angeblich nach ihrer unvollkommenen Methode aus der Rindesubstanz der Brechwurzel 16%, aus der holzigen Mittelfaser, dem *Meditullium*, wie sie es nennen 1,15%, aus der sogenannten grauen Ipecacuanha 14% Emetin. Diese Pelletier-Magendie'sche Methode hat durch Buchholz, Buchner, Brandes und namentlich Flashoff mancherlei Modificationen und Verbesserungen erfahren, welche, wenn schon

für die damalige Zeit von Wichtigkeit, auf den dermaligen Standpunkt der Wissenschaft nicht mehr influiren.

Die *Emetine colorée* der Franzosen wird durch Ausziehen der Brechwurzel mit Weingeist, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Sättigen der freien Säure (?) durch kohlensaure Bittererde und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit bis zur Trockne dargestellt (Vauquelin). Es ist aus sehr einleuchtenden Gründen ein unreines, braun gefärbtes, übrigens leicht zerfliessliches, auch in Alkohol lösliches Präparat, welches bitterer und unangenehmer, als das reine Emetin schmeckt, und als sehr heftiges Brechmittel wirkt. Wenn man dasselbe mit dem reinen Emetin vergleicht, so liegen die Erinnerungen an die ehemaligen *pocula Antimonii* und unseren jetzigen, chemisch reinen Brechweinstein nicht fern.

Das reine Emetin bildet ein weisses, luftbeständiges, geruchloses, wenig bitter und widerlich schmeckendes Pulver, welches schon unter 50° schmilzt und in höherer Temperatur zersetzbar ist. Alkohol löst es leicht, kaltes Wasser spärlich, siedendes etwas leichter, Aether, Oele und die Laugen ätzender Alkalien fast gar nicht, seine Lösungen reagiren deutlich alkalisch. Conc. Schwefelsäure verwandelt es anfänglich in einen bitteren, gelben, harzähnlichen Stoff, später in Kleesäure. Das Emetin löst sich in verdünnten Säuren leicht und neutralisirt dieselben, bildet jedoch meistens unkrystallinische. beim Abdampfen gummiartig werdende Salze, nur ein Theil der sauren Salze desselben krystallisirt. Die Emetinsalze sind, insoweit sie überhaupt untersucht sind, meistens leicht löslich in Wasser und von einem bitteren, scharfen Geschmack. Bleiessig und phosphorsaures Natron reagiren nicht auf dieselbe, Chlorgold fällt fleischfarben und pulverig, Platinlösung gelblichweiss, beide Niederschläge sind in Salzsäure ziemlich leicht löslich, Jodkalium fällt gelblichweiss, Jodtinctur kermesfarben, Pikrinsäure dicht und schwefelgelb, Sublimat weiss und flockig, in Salmiak unlöslich, dessgleichen werden sie durch Gallustinktur graulichweiss niedergeschlagen, ein Tropfen Säure macht den Niederschlag verschwinden, bei mehr Säure tritt er wiederum hervor, Gallustinctur ist demgemäss zu gleicher Zeit ein Gegengift gegen die giftigen Wirkungen des Emetins. Kali, Ammoniak und kohlensaure Alkalien erzeugen bei hinreichender Concentration in den Emetinsalzen unkrystallinische, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht lösliche Niederschläge. Nach meinen eigenen Versuchen wird eine alkoholische Lösung des salzsauren Emetins, welche vorher mit Weinsteinsäure versetzt ist, auf Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron anfänglich nicht verändert, jedoch nach Verlauf einiger Tage weiss gelblich gefällt. Schon $^1/_{16}$

Gran Emetin wirkt Brechen erregend, 2—4 Gran giftig. Die brechenerregende Wirkung der Ipecacuanha beruht lediglich auf dem Gehalt derselben an Emetin.

Kleesaures und weinsteinsaures Emetin sind lösliche Salze.

Das in der Caincawurzel von Brandes entdeckte, angeblich mit basischen Eigenschaften versehene Chiococcin ist ein Körper von allzu zweifelhafter Beschaffenheit, um hier aufgenommen werden zu können. Santen hält es für identisch mit dem Emetin, nach Berzelius kommt es mit der Caincasäure überein.

Violin.

Synonym: Viola-Emetin.

Der Name Violin von *Viola*, letzteres von *ἴον* Veilchen.

Entdecker: Boullay 1829.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In der *Viola odorata.*

Darstellung: Das alkoholische Extract der Pflanze ist mit Aether, welcher Fett und Chlorophyll entfernt, zu behandeln, der Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure auszukochen, die Lösung mit feuchtem Bleioxydhydrat zu fällen, der Niederschlag, welcher schwefelsaures Bleioxyd und Violin enthält, zu trocknen, und mit Alkohol auszuziehen, nach dessen Verdunsten das Violin als ein blassgelbes Pulver zurückbleibt. Starkes Waschen mit Alkohol reinigt das Präparat nach und nach von dem färbenden Stoffe. Das Violin ist schwer löslich in Wasser, in Weingeist leicht löslich, unlöslich in Aether, fetten und ätherischen Oelen, bitter und scharf schmeckend, alkalisch reagirend, schmelzbar, nicht flüchtig und wirkt brechenerregend, nach Orfila und Chomel sogar giftig. Seine Salze sind nicht genau charakterisirt, Gallussäure fällt die schwefelsaure Lösung desselben. Von dem Emetin unterscheidet sich das Violin dadurch, dass es rothes Lackmuspapier nicht bläut, sondern grünt (??) und leichter in Wasser, schwieriger aber in Alkohol löslich ist, als das erstere.

Da jedoch dargethan, dass einige Species der Viola, wie schon oben bemerkt, Emetin enthalten, so dürften vielleicht spätere Untersuchungen die Identität des Violins und Emetins an den Tag legen.

Piperin.

Entdecker: Oersted 1820, genauer untersucht von Liebig, Wertheim, Regnault, Dulong, Pelletier, Henry und Plisson und Henkenius.

Vorkommen: Im schwarzen, weissen und langen Pfeffer.

Formel nach Wertheim: $C_{70} H_{37} N_2 O_{10}$.

					In 100 Theilen
70 At.	Kohlenstoff		5250	420	74,29
37 „	Wasserstoff		462,5	37	6,55
2 „	Stickstoff		350	28	5,01
10 „	Sauerstoff		1000	80	14,15
1 „	Piperin	=	7062,5	565	100,00

Nimmt man in dem freien Piperin einen Krystallwassergehalt von 2 Aeq. Wasser an, welcher, wie dieses gewöhnlich der Fall ist, nicht in die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes eingeht, so erhält man Uebereinstimmung mit den nachfolgenden Regnault'schen Zahlen.

Formel: $C_{34} H_{19} N O_6$.

					In 100 Theilen
34 At.	Kohlenstoff		2550	204	71,58
19 „	Wasserstoff		237,5	19	6,63
1 „	Stickstoff		175	14	4,91
6 „	Sauerstoff		600	48	16,88
1 „	Piperin	=	3562,5	285	100,00

Nach einer neueren Analyse von Laurent sind Morphium und Piperin isomer.

Pelletier's ältere Formel für das Piperin ist: $C_{20} H_{24} N O_4$.

Darstellungs-Methoden: Gepulverter, weisser Pfeffer ist mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht auszuziehen, der Alkohol aus diesem Auszug durch Destillation zu entfernen, und dem zurückbleibenden Extract das Harz durch reine Kalilauge zu entziehen, wobei sich eine Art von Seife bildet. Das auf diese Weise erhaltene, im unreinen Zustande zurückbleibende, graulich gefärbte Piperin ist vollkommen mit Wasser auszuwaschen, und durch abermalige Krystallisation dergestalt zu reinigen, dass man die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt (Pelletier). Nöthigenfalls muss Auflösen und Umkrystallisiren zweimal wiederholt werden (Portet). Die Pelletier'sche Methode ist von Julia-Fontenelle dahin abgeändert worden, dass man, anstatt die alkoholische Lösung des Piperins der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, das Verdampfen derselben im Sandbade bis zum Salzhäutchen bewerkstelligt.

Aus dem schwarzen Pfeffer ist ein reines Piperin minder leicht darzustellen. Man zieht zu diesem Zwecke gröblich gepulverten schwarzen Pfeffer mehrmals mit Wasser aus, behandelt sodann mit Weingeist in der Wärme, destillirt denselben ab, verdampft die rückständige Flüssigkeit bis zur Dicke eines Extractes, wäscht dieses mit kaltem Wasser aus, behandelt das nicht Gelöste abermals mit Alkohol, setzt

etwas Kalkhydrat hinzu, digerirt, filtrirt und verdampft bis zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle sind mit einer kleinen Quantität Aether zu behandeln, nochmals in Weingeist zu lösen, die Lösung mit zugesetzter Thierkohle zu digeriren, zu filtriren und der Krystallisation zu überlassen.

Lattorf zieht gepulverten schwarzen Pfeffer durch fünfmalige Digestion mit Alkohol aus, presst den Rückstand scharf, filtrirt die noch heissen Auszüge, und destillirt aus einer gläsernen Tubulatretorte den Alkohol soweit ab, bis sich das Harz eben auszuscheiden beginnt. Der Rückstand wird sodann mit einer grossen Menge kalten Wassers versetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, und die auf dem Filter zurückbleibende Verbindung des Piperins mit einem fettähnlichen Harz so lange mit verdünntem Alkohol von 0,890 abgewaschen, bis dieser nur noch schwach gefärbt erscheint. Das erhaltene unreine Piperin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Behandeln mit Blutkohle u. s. w, gereinigt.

Nach der ursprünglichen Methode von Oersted werden alkoholische Auszüge des Pfeffers mit Salzsäure versetzt, das Harz durch Wasser gefällt, der Weingeist abdestillirt und das salzsaure Piperin durch Kali zerlegt.

Poutet will aus 400 Gramm Pfeffer 10 Gramm Piperin, Meli aus 3 Pfund schwarzen Pfeffer mehr als 1½ Unzen Piperin in schönen Krystallen erhalten haben, Lattorf gibt die Ausbeute aus 16 Pfund pollnischen Gewichtes Pfeffer auf 6 Unzen 1 Drachm. Piperin an.

Das vollkommen reine Piperin ist luftbeständig, geschmack- und geruchlos, krystallisirt in ansehnlichen, durchsichtigen, rhomboidalen, vierseitigen, abgestumpften Säulen und besitzt eine weisse, bisweilen gelbliche Farbe. Bei rascher Krystallisation bildet es zarte, lockere, zusammenhängende Nadeln, wie denn überhaupt die Krystalle nur selten deutlich ausgebildet sind. In kaltem Wasser ist das Piperin beinahe unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem, spärlich löslich ist es in Aether, fetten und ätherischen Oelen, dagegen ist es in 80 Th. kaltem und gleichen Th. heissem Alkohol leicht löslich, und wird durch Wasser aus der geistigen Lösung gefällt. Die Lösungen des unreinen Piperins schmecken scharf und pfefferartig, es ist nicht flüchtig, bei 100° schmelzbar, und liefert beim stärkeren Erhitzen ammoniakalische Producte. Salpetersäure färbt das Piperin rothgelb, später roth, beim Erhitzen mit derselben wird die Farbe noch intensiver, und es entstehen Kleesäure und Pikrinsäure. Conc. Schwefelsäure löst es in der Kälte unter dunkelblutrother Färbung auf, Wasser fällt aus der Lösung unverändertes Piperin. Alkalien äussern keine Wirkung auf dasselbe, selbst beim Kochen mit conc. Aetzkali-

lauge entweicht kein Ammoniak. Bei der Destillation des Piperins mit Kalihydrat entwickelt sich beim Fliessen der Masse nach Gerhardt ein schwacher Pfeffergeruch, nachher geht milchiges Wasser über, und später erfolgt, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Aufblähen der Masse, Chinolin wird dabei nicht erzeugt. Gegen Ende der Operation entwickelt sich Ammoniak.

Das Piperin, obschon nicht alkalisch reagirend, gehört doch nach Varrentrapp und Will, zu den schwachen organischen Basen, indem es mit Säuren verbindbar ist, und sich gegen Platinchlorid auf die gleich näher zu beschreibende Weise verhält.

1 Atom trockenes Piperin absorbirt 1 Atom Chlorwasserstoffgas, es enthält diese Verbindung 13,74 Proc. Säure. Sie ist schmelzbar, erstarrt krystallinisch und wird durch Wasser unter Abscheidung von Piperin, zerlegt, die Lösung enthält freie Salzsäure und nur wenig Piperin. In Alkohol ist das salzsaure Piperin löslich. Auch in concentrirter, erwärmter Salzsäure ist das Piperin vollkommen löslich.

Nach dem Versetzen einer alkoholischen Lösung des salzsauren Piperins mit überschüssigem Chlorplatin bleibt, wenn die Mischung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, eine constante Verbindung, welche in schön pomeranzengelben, kleinen Warzen krystallisirt, im Rückstand. Sie wird erst in der Wärme und nach längerer Zeit wiederum fest (Varrentrapp und Will). Beim Ausziehen derselben mit Aetherweingeist, in welchem sie jedoch ziemlich löslich ist, bleibt ein orangegelbes, platinhaltiges Pulver im Rückstand. Es ist dieses Platindoppelsalz, dessen Formel Wertheim durch $C_{70} H_{37} N_2 O_{10} + Cl H + Pt Cl_2$ ausdrückt, in Alkohol löslich, lässt sich unverändert bei 100° trocknen, und scheint beim Auswaschen mit grösseren Mengen Wasser zersetzt zu werden, in Wasser ist es überhaupt wenig löslich, und sein Geschmack ist stark brennend. Hinterberger erhielt beim Versetzen einer alkoholischen, mit Salzsäure angesäuerten Piperinlösung, mit Quecksilberchlorid ein schwach gelblich gefärbtes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, und stellt für dasselbe folgende Formel auf: $C_{70} H_{37} N_2 O_{10} + H Cl + 2 Hg Cl + 2 HO$. Nach meinen Versuchen wird eine alkoholische Lösung des salzsauren Piperins, wenn sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt ist, auf Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron alsbald stark weisslich flockig gefärbt, und es lagert sich dieser Niederschlag nur langsam aus der Flüssigkeit ab.

Essigsäure löst beim Erwärmen das Piperin vollständig. Wird Piperin der Einwirkung eines Gemenges von doppelt chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, so erzeugt sich Kohlensäure in reichlicher Menge, indem gleichzeitig eine saure, das sal-

petersaure Silberoxyd beim Erwärmen reducirende Flüssigkeit übergeht. Der Rückstand zeigt schwachen Geruch nach bittern Mandeln. Brom erzeugt aus dem Piperin ein eigenthümliches Product, welches Gerhardt nicht im krystallisirten Zustande erhalten konnte.

Wenn man ein inniges Gemenge von Piperin mit dem 3—4 fachen Gewichte eines Natronkalkes, der aus gleichen Theilen von Natron und Kalkhydrat besteht, in einer Retorte im Oelbade längere Zeit einer Temperatur von 150° — 160° R. aussetzt, so destillirt eine vollkommen farblose, ölartige Flüssigkeit in grosser Menge über, Wertheim hat diesen Körper in seinen physischen Eigenschaften als Picolin erkannt, und diese Meinung durch die Analyse des in zarten, orangegelben Federchen erscheinenden Doppelsalzes bewahrheitet. Die Mischung in der Retorte nimmt im Verlaufe der Operation eine dunkel zimmtbraune Farbe an, zeigt, so lange die Erhitzung dauert, weiche Consistenz, und bildet nach dem Erkalten eine harte, zusammengesinterte Masse. Wenn man sie im pulverisirten Zustande mit grossen Quantitäten Wasser, dann mit kaltem Alkohol, endlich mehrmals mit heissem, salzsaurem Wasser behandelt, um das überschüssige Natron, Spuren von freiem Piperin und Kalk zu entfernen, und sodann der organischen Elementar-Analyse unterwirft, so ergeben sich als Bestandtheile des analysirten Körpers $C_{128} H_{67} N_3 O_{20}$, welches 2 Aeq. Piperin und 1 Aeq. Picolin entspricht. Wertheim nimmt demzufolge an, dass im Piperin eine electronegative Gruppe neben einer basischen enthalten sei, und sucht auf diese Weise den unbestimmten Charakter des Piperins als Base und seine überaus schwache Verwandtschaft zu der ausgesprochensten Säure zu erklären.

Daphnin.

Der Name Daphnin kommt von δαφνη (Lorbeerbaum), das letztere ist wahrscheinlich aus δα (sehr) und φανος (glänzend) zusammengesetzt, in Beziehung auf das Ansehen der Blätter.

Entdecker dieser höchst hypothetischen Salzbasis ist Vauquelin 1808 oder 1812, Bär und C. G. Gmelin versuchten vergebens deren Darstellung.

Vorkommen: In einigen Arten der Gattung Daphne, namentlich in *Daphne Mezereum.*

Darstellung: Zerschnittene Seidelbastrinde wird mit kochendem Wasser übergossen, mit Magnesia oder Kalk versetzt, einige Stunden der Digestionswärme in einem verschlossenen Gefässe ausgesetzt, und nach dem Abseihen der Destillation aus einer Retorte unterworfen, und diese so lange fortgesetzt, als kein Anbrennen zu befürchten ist. Das wasserhelle Destillat hat einen scharfen, reizenden

Geruch und Geschmack, zeigt deutlich alkalische Reaction, und wird durch Säuren neutralisirt.

Salpetersaures, sowie schwefelsaures Daphnin krystallisiren angeblich in glänzenden, weissen Nadeln. Essigsaures Bleioxyd soll durch diese Salze weiss und sammtartig glänzend, Kupfersalze weiss grünlich, Silbersalze weiss, bald in das Rothe übergehend gefällt werden. Wenn man die oben erwähnten Daphninsalze in sehr wenig Wasser löst, und mit Bittererde wiederum destillirt, so erhält man den basischen Stoff concentrirt (Vauquelin).

Eben genannter Chemiker äussert selbst die Vermuthung, dass dieses sogenannte Daphnin vielleicht eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoff sei, welches nach den Versuchen von Bär und Gmelin höchst wahrscheinlich ist. Wäre die Existenz dieser vermeintlichen Base nicht mehr als zweifelhaft, so würde allerdings die Ehre der Entdeckung, wenigstens die Wahrnehmung der ersten Pflanzenbasis Vauquelin zuzuschreiben sein.

Auch bezeichnet man unter dem Namen Daphnin oder Seidelbastbitter einen gleichfalls von Vauquelin entdeckten, von C. G. Gmelin und Bär 1822 genauer beschriebenen, krystallinischen, indifferenten Körper, welcher den sogenannten Bitterstoffen anzureihen ist.

Surinamin.

Der Name Surinamin der holländischen Besitzung Surinam in Südamerika, dem Vaterlande der diesen Körper enthaltenden Rinde, entnommen.

Synon.: Geoffroyin, eine von Geiger vorgeschlagene Bezeichnung.

Entdecker: Hüttenschmidt 1824 im Gmelin'schen Laboratorium zu Heidelberg.

Vorkommen: In der Rinde der *Geoffroya surinamensis*.

Zusammensetzung unbekannt.

Darstellung: Ein alkoholisches Extract der oben genannten Rinde wird mit Wasser behandelt, die wässerige Lösung zur Entfernung der färbenden Theile durch Bleiessig niedergeschlagen, und aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die von dem Schwefelblei durch Abfiltriren getrennte Flüssigkeit liefert durch Abdampfen das Surinamin. Besser ist es, aus der wässerigen Flüssigkeit durch Schwefelsäure das Surinamin niederzuschlagen, das schwefelsaure Surinamin durch kohlensauren Baryt zu zerlegen, und das Filtrat zu verdunsten.

Das Surinamin ist geschmack- und geruchlos, luftbeständig; zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften, löst sich zwar in kaltem Wasser nur spärlich, jedoch ziemlich leicht in heissem, und

krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzend weissen, lockern, baumwollenartigen Nadeln, in Weingeist ist es ziemlich schwer löslich. Jod, Ammoniak, Gallustinctur, Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxydul reagiren nicht auf diese Lösungen. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt es zuerst einen, den Zwetschkenkernen ähnlichen Geruch, liefert ein Curcuma schwach bräunendes (Ammoniakhaltiges?) Destillat (vermuthlich ist Surinamin stickstoffhaltig (?), und hinterlässt im Rückstande eine ohne Asche abbrennende Kohle. Rauchende Salpetersäure gibt beim Erwärmen mit Surinamin eine zuerst violette, dann stark dunkelblaue Flüssigkeit. Diese blaue Flüssigkeit gibt mit Chlor violette Färbung, welche nach 48 Stunden unter Absatz violetter Flocken verschwindet, ein Gleiches bewirkt Schwefelwasserstoff, letztere Färbung geht ins Grüne über, und verschwindet nach 24 Stunden. Zinnchlorür verändert diese blaue Färbung in schmutziggelb, schwefelsaure Thonerde in grasgrün. Das Surinamin wird leicht in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die wässerige Lösung ist farblos und bitter schmeckend. Sie gibt beim Abdampfen weisse, auch in Alkohol lösliche Krystallblättchen. Aus der braunen Mutterlauge der wässerigen Flüssigkeit fällt kohlensaurer Baryt unverändertes Surinamin.

Eine Lösung des Surinamins in Chlorwasserstoff gibt beim Abdampfen feine, durchsichtige, strahlig vereinigte, baumförmig gruppirte oder haarförmig gebogene Krystalle, welche einen rein salzigen Geschmack besitzen und beim Uebergiessen mit Wasser weiss und undurchsichtig werden.

Essigsaures Surinamin ist ein weisser, wolliger Körper, welcher einen faden Geschmack besitzt, und leichter löslich in Wasser, als in Alkohol ist.

Reine Kalilauge löst das Surinam gleichfalls leichter, als reines Wasser, und lässt beim Abdampfen eine weisse, aus kleinen Warzen bestehende Haut zurück.

Jamaicin.

Der Name Jamaicin von der Insel Jamaica, dem Vaterlande der jamaicanischen Wurmrinde, entnommen.

Synonyme: Cabbagin oder Cabbagiin, von Geiger vorgeschlagene Bezeichnungen.

Entdecker: Gleichfalls Hüttenschmidt 1824.

Vorkommen: In der jamaicanischen Geoffroya-Rinde von *Geoffroya inermis*.

Darstellung: Aehnlich der des Surinamins. Man zieht nämlich die Rinde mit Alkohol aus, und entfernt den Alkohol aus diesem

Auszuge durch Destillation. Der Rückstand ist in Wasser zu lösen, zu filtriren, und die färbenden Theile durch Bleiessig zu fällen. Nachdem das überschüssige Blei durch Hydrothionsäure entfernt, und wiederum filtrirt ist, wird das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. Das in Krystallkörnern gefällte schwefelsaure Jamaicin ist durch kohlensauren Baryt zu zersetzen. Bei dem Verdampfen der wässerigen Lösung erhält man das Jamaicin.

Das Jamaicin schiesst aus seinen Lösungen in pomeranzengelben, durchsichtigen oder durchscheinenden, quadratischen, bitter schmeckenden, geruchlosen, luftbeständigen Tafeln an, welche in der Wärme leicht schmelzbar, bei stärkerer Hitze unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe zerstört werden, und bei Zutritt von Luft, ohne einen Rückstand zu lassen, vollständig abbrennen. Chlor fällt das Jamaicin roth, wässeriges Jod veranlasst schwaches Opalisiren, Sublimat und Gallustinctur fällen gelb, Kali und salpetersaures Quecksilberoxyd reagiren nicht. In Wasser ist das Jamaicin leicht, etwas weniger leicht in Alkohol löslich. Mit Säuren bildet es krystallisirbare, gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, bitter schmeckende, sauer reagirende Salze, welche jedoch die Säure, wenn sie flüchtig ist, eben so wenig wie die Surinaminsalze, in der Hitze entweichen lassen. Auf dem Platinbleche schmelzen sie, und brennen zuletzt vollständig ab.

Schwefelsaures Jamaicin bildet gelbe Nadeln.

Phosphorsaures Jamaicin krystallisirt in gelben Körnern.

Salpetersaures Jamaicin ist eine gelbe, undeutlich krystallinische, leichter in Wasser, als in Weingeist lösliche Masse.

Salzsaures Jamaicin ist krystallinisch und etwas heller gefärbt, als das salpetersaure Salz.

Essigsaures Jamaicin bildet undeutliche Krystalle, dem Anscheine nach quadratische und rectangulaire Säulen. Auch kleesaures Jamaicin krystallisirt (Hüttenschmidt).

Obschon Jamaicin und Surinamin genau charakterisirte Salze mit den Säuren bilden, so nähern sie sich doch manchen angegebenen Eigenschaften zufolge, eben so sehr den sogenannten Bitterstoffen, als den Alkaloiden.

Euphorbiin. (Euphorbin.)

Entdecker: Buchner und Herberger.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In dem Euphorbiumharz.

Darstellung: Euphorbiumharz, welches mehrmals bis zur vollständigen Erschöpfung mit lauwarmem Wasser ausgezogen wird,

lässt 0,45 seines Gewichtes Harz zurück, welches durch Lösen in Weingeist von 85% und Fällen mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol in ein electronegatives, 13% betragendes, in braunen Flocken niederfallendes Harz und in eine basische, in der Lösung zurückbleibende Substanz, das sogenannte Euphorbiin, welches 32% des Euphorbiums überhaupt beträgt, zersetzt werden kann. Buchner und Herberger schreiben vor, es durch Wasser aus dieser Lösung zu fällen, und den Niederschlag, Euphorbiin mit Bleioxyd wiederum in Alkohol zu lösen, aus dieser Lösung alsbald das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit endlich das Euphorbiin durch Wasser niederzuschlagen. Kürzer möchte es nach Berzelius vielleicht sein, aus der Lösung geradezu durch Schwefelsäure das Bleioxyd, und das Euphorbiin dnrch Wasser zu fällen.

Das Euphorbiin ist spröde, glasartig glänzend, in dicken Schichten schwach gelblichroth, durchsichtig, unlöslich in Wasser, in Aether vielleicht spurweise löslich, dagegen wird es von Alkohol und verdünnten Säuren aufgenommen, mit welchen letzteren es zu glasähnlichen Verbindungen eintrocknet. Es ist geruchlos, aber von einem bitteren, schwach kratzend-scharfen Geschmack, beim Erhitzen schmelzbar und in höherer Temperatur zersetzbar. Alkalien lösen es entweder gar nicht, oder nur schwierig, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure äussern zerstörende Wirkung, und conc. Salzsäure löst es in der Wärme auf.

Im engern Sinne des Wortes dürfte das Euphorbiin kaum den Alkaloiden zugezählt werden können, doch verhält es sich, wie aus dem Angegebenen erhellet, wenigstens als ein basischer Stoff.

Berberin.

Der Name Berberin kommt von *berberis*, und dieses von dem arabischen Worte *berberi* (Muschel) wegen der länglichen, muschelähnlichen Form der Blätter dieser Pflanze, vielleicht auch von der Berberey in Africa, woher die Araber diese Pflanze nach Spanien brachten.

Entdecker: Buchner sen., Buchner jun. und Herberger, wurde jedoch von denselben irriger Weise den schwachen Säuren zugezählt. Th. Fleitmann bewies 1846 die alkaloidische Natur des Berberins, indem er zeigte, dass das Berberin mit den Säuren charakteristische Verbindungen bildet, und dass die in den wässerigen Lösungen des Berberins durch Mineralsäuren entstehenden Niederschläge wirkliche Salze sind. Zugleich fand er, dass die Substanz, womit die Entdecker ihre Untersuchungen angestellt hatten, salzsaures Berberin war.

Formel des bei 100° getrockneten Berberins nach Fleitmann:

$C_{42}H_{20}NO_{11}$. In 100 Theilen:

42 At.	Kohlenstoff	3150	252	67,35
20 „	Wasserstoff	250	20	5,35
1 „	Stickstoff	175	14	3,78
11 „	Sauerstoff	1100	88	23,52
1 „	Berberin =	4675	374	100,00

Vorkommen: In Begleitung von Oxyacanthin als färbender Bestandtheil in der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*), auch in andern Arten der Gattung Berberis, namentlich ist es von Wittstein neben Oxyacanthin in der Mexicanischen Agrillo-Berberis nachgewiesen worden. Ferner tritt das Berberin neben Columbin, an Columbosäure gebunden, in nicht geringer Menge in der Columbowurzel auf (Bödecker), auch ist es nach James D. Perrins in dem Columboholz von Ceylon, dessen Mutterpflanze *Menispermum fenestratum* oder *Coscinium fenestratum* ist, nachgewiesen.

Darstellung: Fleitmann verwandelt das im Handel vorkommende Buchner'sche Berberin (salzsaures Berberin) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz, krystallisirt um anhängende Schwefelsäure zu entfernen, nochmals um, trocknet bei 100°, fällt hierauf die freie Schwefelsäure vollständig durch Barytwasser, bis alkalische Reaction eintritt, entfernt aus der dunkelrothen Flüssigkeit den überschüssigen Baryt vermittelst eines Stromes von gewaschenem kohlensaurem Gas, erhitzt zur Fällung des doppelt kohlensauren Baryts bis zum Siedepunkte, und dampft die filtrirte Lösung des reinen Berberins auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne ein. Der Rückstand ist in gewöhnlichem Alkohol zu lösen, und die ziemlich concentrirte Lösung mit Aether zu versetzen, wodurch Berberin gefällt wird. Nochmaliges Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren vollendet die Reinigung des Berberins. Das Berberin durch Zersetzung eines seiner Salze mit Kali darzustellen, ist unpraktisch, namentlich durch einen Zusatz von conc. Kalilauge wird das Berberin zerstört, desgleichen erfolgt durch Ammoniak die Zersetzung nie vollständig (Fleitmann).

Buchner stellt sein Präparat auf folgende Weise dar: Er übergiesst die zerschnittene Wurzelrinde mit siedendem Wasser, digerirt einige Stunden hindurch, giesst ab, und wiederholt dieses Verfahren nochmals. Nachdem der Rückstand ausgepresst ist, werden die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht, und bis zur Dicke eines dünnen Extractes abgedampft. Dasselbe wird einigemal mit Alkohol von 82% in der Wärme behandelt, die braunen Tincturen von dem

unlöslichen Rückstand abgegossen, der Weingeist grösstentheils durch Destillation entfernt, und der Rückstand der freiwilligen Verdampfung überlassen. Etwa nach 24 Stunden schiessen Krystalle des mehr erwähnten Präparates an. Es ist dasselbe durch Pressen, Abspülen mit kaltem Wasser und Lösen in siedendem Wasser, aus welcher Lösung es beim Erkalten niederfällt, zu reinigen. Nochmaliges Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren vollendet die Reinigung dieses Produktes. Nach Buchner enthält die Wurzelrinde des Sauerdorns etwa 1,3% dieses Körpers.

Das reine (Fleitmann'sche) Berberin bildet trockne, feine, lebhaft hellgelbe, strahlenförmig zusammengesetzte Nadeln, und enthält im krystallisirten Zustande 12 At. Wasser, von welchen bei 100° 10 At. oder 19,26% entweichen. Es schmeckt stark und rein bitter, ist geruchlos und ohne Wirkung auf Probepapier, bei der Destillation mit Kalkmilch und Bleioxydhydrat entsteht Chinolin, welches sich durch seinen Geruch und das Verhalten des mit Chlorwasserstoff schwach angesäuerten alkalischen Destillats gegen Quecksilberchlorid zu erkennen gibt (Bödecker).

Wenn das Berberin über 100° erhitzt wird, so nimmt es röthliche Färbung an, wird jedoch beim Erkalten wiederum gelb. Bei 160—200° stösst das Berberin gelbe Dämpfe eines eigenthümlich riechenden, festen Körpers aus, welcher mit den anderen Zersetzungsprodukten zu ölähnlichen Tropfen verdichtet wird. Derselbe Körper wird auch beim Erhitzen der Berberinsalze, namentlich des chromsauren Berberins, jedoch nur in unbedeutender Menge, erhalten. Nach Fleitmann löst sich dieser Körper in Alkohol mit Leichtigkeit auf, und wird durch Wasser aus dieser Lösung gelblichweiss gefällt.

Etwa in 500 Th. Wasser von 12° ist das Berberin löslich, die verdünnte Lösung zeigt eine rein gelbe, die concentrirte eine gelbbraune Färbung. Die alkoholische Lösung besitzt die Eigenschaft zu schillern, bei reflectirtem Lichte erscheint sie grün, bei durchfallendem roth. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt sie gelb, und salpetersaures Silberoxyd wird dadurch reducirt. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstören das Berberin.

Wenn zu einer Lösung des salzsauren Berberins mit Schwefel gesättigtes Schwefel-Ammonium gefügt wird, so entsteht sogleich ein braunrother Niederschlag, welcher, nachdem durch Auswaschen das überschüssige Fällungsmittel entfernt ist, eine eigenthümliche Schwefelverbindung, gewissermaassen eine Schwefelbasis, welche nach Fleitmann 10,53% Schwefel enthält, darstellt. Der Schwefel ist in derselben nicht mehr durch Bleisolution nachzuweisen, und in derselben überhaupt nicht mehr in der Form von Schwefelwasser-

stoff vorhanden. Es riecht diese Verbindung unangenehm, dem Mercaptan ähnlich, schmilzt etwas über 100°, ohne dem Ansehen nach Zersetzung zu erleiden, entwickelt mit Salzsäure keine Hydrothionsäure, und ihre wässerige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd schön roth gefällt. Wird zu der dunkelrothen Lösung dieser Verbindung Salzsäure gesetzt, so nimmt sie hellere Färbung an, und nach kurzer Zeit setzen sich gelbrothe Krystalle an, welche durch Bleilösung gleichfalls roth gefärbt werden.

Das Berberin bildet mit der Mehrzahl der unorganischen Säuren mehr oder weniger schwer lösliche Verbindungen, da das salzsaure Berberin hingegen ziemlich leicht löslich ist, so können die schwer löslichen Berberinsalze bequem durch doppelte Zersetzung dargestellt werden. Die Berberinsalze werden durch Brom- und Jodkalium voluminös und hellgelb, durch Cyankalium rothgelb, durch Kaliumeisencyanür gelbgrün, durch Rhodankalium hellgelb gefärbt (Buchner).

Chlorwasserstoffsaures Berberin (Be H Cl + 5 aeq.) krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, und lässt seinen Wassergehalt bei 100° entweichen. Wenn das salzsaure Berberin mit concentrirter Salpetersäure behandelt wird, so löst es sich unter dunkelrother Färbung auf, überschüssiges Ammoniak fällt aus dieser Lösung eine braune, flockige Masse, und beim Verdunsten der Lösung bis zur Consistenz eines dicken Syrups und bei Gegenwart von freier Salpetersäure bleibt ein gelber, wachsähnlicher Körper zurück. Es ist derselbe in Wasser sehr schwer löslich, und seine weingeistige Lösung gibt mit Silber- und Bleisolution gelbe Niederschläge. Chlorquecksilber und Chlorplatin fällen aus der Lösung des salzsauren Berberins Doppelsalze. Das Platindoppelsalz ist dem äussern Ansehen nach von der chromsauren Verbindung nicht zu unterscheiden, und besteht nach Fleitmann aus Be, H Cl + Pt Cl_2. Das Quecksilberdoppelsalz bildet schöne, lebhaft gefärbte, seidenglänzende Nadeln, und besteht nach Hinterberger aus $C_{42} H_{20} NO_{11}$ + H Cl + Hg Cl. Die unkrystallisirte Verbindung soll nach demselben auf 1 Aeq. salzsaures Berberin zwei Aeq. Quecksilberchlorid enthalten. Cyanquecksilber fällt aus einer heissen wässerigen Lösung von salzsaurem Berberin beim Erkalten ein Doppelsalz in gelben Nadeln, welches in heissem Wasser sowie in heissem wässerigem Weingeist löslich ist, und weder an der Luft noch bei 100° C. Veränderung erleidet. Die Formel desselben ist nach Kohl und Swoboda: $C_{42} H_{18} N O_9$, H Cl + C_2 N Hg.

Saures schwefelsaures Berberin (Be H O + H O + 2 SO_3). Man erhält dieses Salz durch Zersetzung des salzsauren Berberins vermittelst verdünnter Schwefelsäure, nach Verlauf einiger Zeit schiessen

feine, gelbe Krystalle an, welche bei 100° getrocknet obiger Formel entsprechen.

Salpetersaures Berberin ($Be\,HO + NO_5$) ist durch doppelte Zersetzung des salzsauren Berberins mit salpetersaurem Silberoxyd darstellbar. Man filtrirt die erwärmte Flüssigkeit vom Chlorsilber ab, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, und lässt krystallisiren. Behufs der Reinigung ist das Salz nochmals umzukrystallisiren. Es bildet hübsche, rein hellgelbe Krystalle, welche, über Schwefelsäure getrocknet, durch Erwärmen im Wasserbade keine Veränderung des Gewichtes erleiden.

Chlorsaures Berberin ($Be\,HO + Cl\,O_5$). Ist gleichfalls durch doppelte Zersetzung des salzsauren Berberins mit chlorsaurem Kali darstellbar. Beim Vorsetzen der Lösungen entsteht ein gelber, voluminöser Niederschlag, welcher, nachdem er ausgewaschen ist, aus einer alkoholischen Lösung in gelben, ein wenig in das Grüne spielenden Krystalle erhalten werden kann. Das chlorsaure Berberin ist, eben so wie das salpetersaure Salz, wasserfrei.

Saures chromsaures Berberin ($Be\,HO + 2\,Cr\,O_3$). Wenn zu einer Lösung des sauren chromsauren Kalis salzsaures Berberin gesetzt wird, so entsteht sogleich ein volumniöser, hellgelber Niederschlag des genannten Salzes, welcher mit Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, sorgfältig abzuwaschen ist. Das saure chromsaure Berberin bildet im zerriebenen Zustande ein hellgelbes, ziemlich schweres Pulver, verliert bei 100° über Schwefelsäure getrocknet, nichts an Gewicht, und ist in starken Säuren, namentlich in Salzsäure und Schwefelsäure, sehr leicht löslich.

Das Buchner'sche Berberin soll purgirende Wirkung besitzen. In therapeuthischer Beziehung möchte es wohl Beachtung verdienen, dass eine Columbo-Abkochung fast gar kein Columbin (bekanntlich ein indifferenter, von Wittstock entdeckter Pflanzenkörper), da dasselbe in Wasser so gut als unlöslich ist, dagegen Berberin enthält. Es dürfte demgemäss weder unzweckmässig, noch unzeitgemäss sein, statt der häufig von Insektenlarven ganz zernagten, und von deren Residuis erfüllten Columbowurzel Berberin oder dessen Salze als Arzneimittel zu verwenden. Welch ein heller Stern könnte überhaupt die Chemie für die Medicin werden, und wie so sehr häufig strahlt dieser Stern nur in die Wüste!

Unter dem Namen Berberisgelb versteht man ein unreines Berberin.

Theobromin.

Entdecker: Woskressensky im Jahre 1841, später von demselben und von Glasson untersucht.

Formel nach Woskressensky $C_9 H_5 N_3 O_2$.

				In 100 Theilen.
9 At.	Kohlenstoff	675	54	46,15
5 „	Wasserstoff	62,5	5	4,27
3 „	Stickstoff	525	42	35,90
2 „	Sauerstoff	200	16	13,68
1 „	Theobromin =	1462,5	117	100,00

Formel nach Glasson $C_7 H_4 N_2 O_2$.

				In 100 Theilen.
7 At.	Kohlenstoff	525	42	46,66
4 „	Wasserstoff	50	4	4,44
2 „	Stickstoff	350	28	31,12
2 „	Sauerstoff	200	16	17,78
1 „	Theobromin =	1125	90	100,00

Beachtung verdient es, dass der Gehalt des Theobromins an Stickstoff noch grösser ist, als der des Coffeins, welches letztere schon eine der stickstoffreichsten Verbindungen unter den bis jetzt bekannten Pflanzenkörpern ist.

Vorkommen: In den Samen der *Theobroma Cacao* (Fam. Büttneriaceen). Auch in den Cacaoschalen findet sich nach Bley das Theobromin, obschon nur in geringer Menge, der genannte Chemiker erhielt aus 16 Unzen Schalen 5 Gran.

Darstellung: Man zieht gepulverte Cacaobohnen auf dem Wasserbade wiederholt mit destillirtem Wasser aus, versetzt die vorsichtig durch Leinwand geseihten, klaren Auszüge mit gelöstem neutralem essigsaurem Bleioxyd, filtrirt den entstandenen reichlichen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat durch Hydrothionsäure das überschüssige Bley, und verdunstet. Der Rückstand ist in kochendem Alkohol zu lösen, beim Erkalten der Lösung schiesst Theobromin im unreinen Zustande als ein weisses, schwach ins Röthliche spielendes, krystallinisches Pulver an. Die Reinigung des Präperates ist durch nochmaliges Lösen in siedendem Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle zu vollenden.

Das reine Theobromin bildet ein weisses, luftbeständiges, krystallinisches, aus feinen glänzenden Nadeln bestehendes Pulver, hat einen schwach bitteren, dem Coffein, einigermaassen auch der Cacao ähnlichen Geschmack. 55 Th. heisses, 1600 Th. kaltes Wasser, 47 Th. kochender und 1460 kalter Alkohol, sowie 600 Theile kochender und 17000 Theile kalter Aether lösen einen Theil Theobromin. Sämmtliche Lösungen desselben verhalten sich neutral, die heisse, wässerige Lösung opalisirt beim Erkalten. Quecksilberchlorid schlägt

die wässerige Lösung weiss und krystallinisch, schwer in Wasser und Alkohol löslich, nieder, Gerbesäure reagirt nicht auf dieselbe.

Das Theobromin verträgt eine Erwärmung bis zu 100° ohne Veränderung, ausser dass es 0,8[illegible]% seines Gewichtes verliert, bräunt sich in einer unten geschlossenen Röhre bei 250°, bei einer noch mehr gesteigerten Temperatur entbindet es weisse, sauer reagirende Dämpfe, und in dem oberen Theile der Röhre legt sich ein weisses, krystallinisches Sublimat von Theobromin an, wobei eine, beim Erhitzen an der Luft vollständig abbrennende Kohle zurückbleibt.

Beim Kochen mit Barytwasser löst sich das Theobromin vollständig, scheinbar ohne Zersetzung, und ohne merkliche Entwickelung von Ammoniakgas, beim Erkalten wird jedoch die Lösung zu einer weissen Gallerte. Auch in ätzendem Kali, Ammoniak, Essigsäure wird das Theobromin, besonders unter Mitwirkung der Wärme, leicht gelöst, eben so bildet es mit Gerbesäure eine in Wasser, Alkohol und überschüssigen Säuren lösliche Verbindung, doch ist anzunehmen, dass es weder mit Säuren, noch mit Alkalien charakteristische Verbindungen eingeht. Glasson beschreibt folgende salzartige Verbindungen des Theobromins.

Salzsaures Theobromin, aus 1 Aeq. Theobromin und 1 Aeq. Säure bestehend, ist durch directe Verbindung darstellbar, krystallisirt beim Erkalten, zersetzt sich mit Wasser dergestalt, dass sich eine basische Verbindung ausscheidet, und lässt bei 100° getrocknet den ganzen Gehalt an Säure entweichen.

Salpetersaures Theobromin, auf ähnliche Weise dargestellt, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, und verhält sich gegen Wasser und beim Erhitzen eben so, wie das salzsaure Salz.

Wenn eine sehr verdünnte Lösung des salpetersauren Theobromins mit Silbersalpeter versetzt wird, so schiesst nach kurzer Zeit ein Doppelsalz in glänzenden, silberweissen, ausserordentlich schwer löslichen Nadeln an, welches bei Luftzutritt über 100° erhitzt unter Ausscheidung von regulinischem Silber vollständig zersetzt wird. Salpetersaures Silberoxyd ist demgemäss ein vortreffliches Reagens auf Theobromin.

Eine salzsaure Lösung des Theobromins, mit Platinchlorid versetzt, lässt gleichfalls ein wasserhaltiges Doppelsalz in schönen Säulen auskrystallisiren. Bei 100° entweicht das Krystallwasser desselben, und bei noch stärkerem Erhitzen unter Luftzutritt bleibt silberweisses, regulinisches Platin im Rückstande.

Beim vorsichtigen Erhitzen des Theobromins mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in einer Retorte will Glasson unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure einen eigenthümlichen, aus der alko-

holischen Lösung in rhombischen Prismen krystallisirenden dem Alloxan ähnlichen Körper erhalten haben, welche Angabe auch neuerdings von Rochleder und Hlasiwetz bestätigt worden ist. Die letzt genannten Chemiker wollen ferner durch Oxydation des Theobromins vermittelst einer Grove'schen Säule aus 9 Elementen einen Körper von der Formel $C_{12} H_8 N_2 O_{16}$ erhalten haben.

Den mitgetheilten Eigenschaften gemäss möchte das Theobromin als ein zwischen den Alkaloiden und Bitterstoffen in der Mitte stehender Körper zu betrachten sein.

Convolvulin.

Der Name Convolvulin von *convolvere* (winden, drehen) wegen des spiraligen Wuchses des Stengels der Pflanze.

Entdecker: Clamor Marquart.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In der Wurzel des *Convolvulus Scammonia.*

Darstellung: Frische, zerschnittene Wurzeln werden mit Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen, der Weingeist durch Destillation entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Gallustinctur niedergeschlagen, das Gefällte mit Kalkhydrat versetzt, mit Weingeist ausgezogen, und die Lösung verdampft.

Der in Wasser lösliche Rückstand zeigt schwach alkalische Reaction. Wird er mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so erhält man beim Abdampfen strahlig zusammengehäufte Nadeln von schwefelsaurem Convolvulin. Die Lösung dieses, ohne Rückstand verbrennlichen Salzes wird durch Gallustinctur, jedoch nicht durch kleesaures Ammoniak niedergeschlagen.

Es bedürfen diese Angaben der näheren Begründung.

Apyrin.

Name von *ἀ* (ohne) und *πυρ* Feuer, Hitze) wegen der grösseren Löslichkeit in der Kälte, als in der Wärme d. h. der Wärme mehr widerstehend, als der Kälte.

Entdecker: Bizio 1833

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In den Kernen von *Cocos lapidea* Gärtn., desgleichen in den Früchten von *C. nucifera* in geringerer Menge.

Darstellung: Zerriebene Kerne werden wiederholt mit Wasser und Salzsäure oder unöconisch mit der theuereren Essigsäure und Wasser durch zwölfstündige Maceration ausgezogen, die filtrirten Lösungen mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit vielem Wasser ausgewaschen, und in gelinder Wärme getrocknet. 100 Th. Kerne liefern nach Bizio 0,995 Apyrin.

Das Apyrin bildet ein weisses, dem Stärkemehl ähnliches, jedoch viel leichteres Pulver, ist geruchlos, anfangs geschmacklos, nachträglich etwas stechend schmeckend, schwerer als Wasser, in der Hitze unter Ausstossung weisser Dämpfe zuerst schmelzbar, dann sich verkohlend. Es ist in 600 Th. kalten Wassers löslich, und die alkalisch reagirende Lösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, durch salpetersaures Quecksilberoxyd citronengelb gefällt. Gallustinctur fällt erst nach einigen Tagen weisslich.

Das Apyrin löst sich in Säuren leicht, und bildet mit denselben krystallinische Salze, es sind dieselben in siedendem Wasser weniger, als in kaltem, löslich, weshalb sich kalt bereitete Lösungen derselben, eben so wie eine Lösung des reinen Apyrins in Wasser, bei einer sehr geringen Temperatur-Erhöhung trüben (Bizio).

Gelöstes weinsaures Apyrin setzt beim Erwärmen kleine, durchscheinende, tetraedrische Krystalle ab, und zeigt einen dem Weinstein ähnlichen Geschmack (Bizio).

Essigsaures Apyrin, welches in der Wärme ausgefällt wird, nimmt gleichfalls beim Auswaschen mit siedendem Wasser krystallinische Beschaffenheit an. Kaltes Wasser löst es mit Beibehaltung seiner früheren Eigenschaften.

Salpetersaures und schwefelsaures Apyrin erhält man leicht durch directe Verbindung, das Apyrin löst sich in concentrirter Salpetersäure leicht, eben so in verdünnter Schwefelsäure, schwierig in concentrirter.

Buxin.

Der Name Buxin von *buxus*, und dieses von πυξος (Büchse) bezüglich der Anwendung des Holzes.

Entdecker: Fauré im Jahre 1830, später auch von Bley aus den Blättern des Buchsbaumes dargestellt. Couërbe will dieses Alkaloid gleichfalls und zwar im krystallisirten Zustande erhalten haben.

Zusammensetzung unbekannt.

Darstellung: Aus einem weingeistigen Auszug der Buchsbaum-Rinde wird der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, diese Lösung durch Kochen mit Bittererde gefällt, und der Niederschlag mit Alkohol vollständig ausgezogen. Beim Verdampfen desselben bleibt Buxin als dunkelbraune, durchsichtige Masse zurück. Durch Reinigung mit thierischer Kohle erhält man, wenn schon schwierig, ein beinahe weisses Präparat. Fauré schlägt zuvor, ehe er zur Ausfällung des Alkaloids aus dem wässerigen Auszug durch Bittererde schreitet, mit gelöstem essigsauren Bleioxyd nieder,

filtrirt ab, entfernt das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt nochmals, und verfährt weiter, wie angegeben. Aus 18 Unzen Buchsbaumrinde erhielt er 62 Gran Buxin.

Das Buxin besitzt im reinen Zustande fast weisse, im unreinen Zustande röthliche Farbe, es ist pulverig, geruchlos, stark und rein bitter schmeckend, und erregt Niesen. Kaltes Wasser löst es schwer, heisses etwas leichter, Alkohol leicht, Aether spärlich, Alkalien gar nicht. Es bläut geröthetes Lackmuspapier, grünt Veilchensyrup, und bildet mit Säuren neutrale Salze, welche bitterer schmecken, als das reine Buxin, und durch Alkalien weiss und gallertartig gefällt werden. Salpetersäure erzeugt aus Buxinsalzen keine Kleesäure. (Fauré).

Schwefelsaures Buxin, durch directe Verbindung erhalten, krystallisirt in kleinen Mengen (Fauré).

Essigsaures Buxin krystallisirt nicht, und wird an der Luft feucht.

Auch das Buxin dürfte den noch problematischen Körpern zuzuzählen sein.

Carapin.

Der Name Carapin von *Carapus* oder *Carapa* ist der Sprache der Eingebornen Guyanas entnommen.

Entdecker: Petroz und Robinet 1820, auch von Boullay untersucht.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: An Chinasäure gebunden in der Rinde, so wie in dem fetten Oele der Fruchtkerne des *Carapus* (*a*) *guianensis* oder *Persoonia guianensis*. Die Caraparinde, welche überhaupt der Chinarinde ähnliche Eigenschaften zeigt, soll nach Mille ein ausgezeichnetes Fiebermittel sein.

Darstellung: Man entzieht dem Carapaöle durch Schwefelsäure das Carapin, und zerlegt das schwefelsaure Carapin auf geeignete Weise durch ein Alkali (Boullay).

Das Carapin ist schön weiss, perlfarbig, sehr bitter schmeckend, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und schmelzbar unter Ausstossung eines widerlichen Geruches. Seine Lösungen zeigen alkalische Reaction, und werden durch Gerbesäure gefällt.

Mit Essigsäure und mit Salzsäure erzeugt das Carapin krystallisirbare und in Wasser lösliche Salze (Bouillay).

Castin.

Der Name von *castus* (keusch), weil man früher glaubte, dass die Zweige dieser Pflanze, im Bette ausgestreut, oder der Samen, als Amulet getragen, der Keuschheit dergestalt förderlich seien, dass sie den Geschlechtstrieb abstumpften.

Entdecker: Landerer.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In dem Samen des Keuschbaumes (*Vitex agnus castus*) Fam. Verbenaceen, eines in Griechenland, besonders um Nauplia häufig vorkommenden Strauches.

Darstellung: Man zieht den Samen mit Alkohol aus, und verdampft die so erhaltene, grünlichgelbe Tinctur bei gelinder Hitze. Anfänglich scheiden sich sauer reagirende, die Haut röthende Oeltropfen ab, später erhält man eine verworrene Krystallmasse, welche bitter schmeckt und nur wenig in Wasser, theilweise aber in Essigsäure löslich ist. Kali und Ammoniak fällen die essigsaure Lösung weiss, das so erhaltene Castin ist löslich in Weingeist, und kann aus dieser Lösung im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Auch lässt sich das Castin dadurch darstellen, dass man den Samen mit verdünnter Salzsäure auszieht, den sehr grün gefärbten Auszug mit Ammoniak oder Bittererde fällt, den Niederschlag vermittelst Digestion in Weingeist löst, und diese alkoholische Lösung, nachdem sie mit Thierkohle gereinigt ist, der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das so dargestellte Castin ist jedoch schwieriger zu reinigen.

Das Castin ist nicht löslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Säuren mit grünlicher, später gelb werdender Farbe, die geistige Lösung ist durch Gallustinctur, die sauren Lösungen, wie aus der Bereitung erhellt, durch Alkalien fällbar. In ätzendem Kali ist es unlöslich, doch scheint durch Einwirkung desselben sich Ammoniak zu entbinden. In der Hitze nimmt das Castin bräunliche Färbung an, und ist, indem es scharf zum Husten reizende Dämpfe ausstösst, flüchtig (Landerer). Auch soll es nach Landerers Angabe, bei Gonorrhöe ein gutes Surrogat des Cubeben-Pfeffers sein. Die Anstellung weiterer Versuche über die wirkliche Existenz des Castins wäre wünschenswerth.

Eupatorin.

Der Name Eupatorin kommt von *Eupatorium*, letzteres ist von Mithridates Eupator, König von Pontus, abgeleitet, welcher nach Plinius zuerst diese Pflanze in Leberkrankheiten anwandte.

Entdecker: Righini 1828.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: Im *Eupatorium cannabinum* (Wasserdosten oder Wasserhanf).

Darstellung: Man zieht 2 Pfund Blüthen und Blätter der genannten Pflanze, mehrmals mit einer Mischung von 10 Pfund Wasser und

8 Loth Schwefelsäure aus, fällt das auf diese Weise erzeugte schwefelsaure Eupatorin mit Kalkerdehydrat, setzt den entstandenen Niederschlag der Einwirkung der Luft aus, damit der überschüssige Kalk Kohlensäure anzieht, digerirt sodann mehrere Tage mit Weingeist von 40—50° bei einer Temperatur von 45—50 R. und filtrirt. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt das Eupatorin zurück.

Das Eupatorin bildet ein weisses, eigenthümlich bitter und stechend schmeckendes, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Aether lösliches Pulver, welches nicht flüchtig ist, und beim Erwärmen sich unter Aufblähen zersetzt.

Schwefelsaures Eupatorin krystallisirt in seidenartig glänzenden Nadeln.

Das Eupatorin dürfte mit dem von Fauré 1844 in der *Mikania Guaco* (Fam. Synanthereen), einem von Jobst aus Mexico, Columbien u. s. w. in den Handel gebrachten, längst verschollenen Choleramittel, aufgefundenen Guacin identisch sein, wenn die Existenz beider Körper überhaupt sich durch spätere Versuche bewahrheiten sollte.

Oxyacanthin.

Der Name Oxyacanthin von *ὀξυάκανθα* (Berberitzenstrauch) und dies von *ὀξύς* (sauer) und *ἄκανθα* (Dorn), soll bedeuten ein dorniges Gewächs mit sauren Früchten und Blättern.

Entdecker: Polex 1836, von Wittstein genauer erforscht.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: Neben Berberin in der Wurzel des *Berberis vulgaris*, desgleichen erhielt es Wittstein aus der Rinde einer mexicanischen, bei Santyaquillo und Matehuala wachsenden Berberisart, welche die Eingebornen Agrillo nennen.

Darstellung: Ein alkoholischer Auszug der Rinde wird mit einem Drittel Wasser versetzt, und der Alkohol durch Destillation entfernt. Die vom Harze abfiltrirte Flüssigkeit wird verdunstet, und nach Ausscheidung des Berberins das Oxyacanthin aus der filtrirten, stark mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch kohlensaures Natron gefällt. Das auf diese Weise erhaltene, gut ausgewaschene Oxyacanthin ist durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Behandeln mit Blutkohle zu reinigen. Aus der schwefelsauren Lösung wird das Alkaloid abermals durch kohlensaures Natron gefällt.

Wittstein schlägt vor, das rohe Oxyacanthin nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen in Aether zu lösen, den Aether abzudestilliren, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung zur Krystallisation zu befördern, das erhaltene schwefelsaure

Oxyacanthin in Wasser zu lösen, durch Ammoniak zu fällen, den Niederschlag auszuwaschen und zu trocknen.

Das Oxyacanthin ist ein amorphes, weisses, an dem Sonnenlichte sich gelb färbendes, geruchloses, sehr bitter und etwas beissend schmeckendes Pulver. Nach Wittstein krystallisirt das Oxyacanthin, jedoch nur schwierig. Man übergiesst zu diesem Zwecke mit so wenig Aether, dass nur eine theilweise Lösung eintreten kann, und lässt das Ganze längere Zeit stehen. Nach und nach bilden sich feine Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt das Oxyacanthin unter Wasserverlust, bei mehr gesteigerter Temperatur zersetzt es sich unter brauner Färbung und Ausstossung ammoniakalischer Dämpfe, entzündet sich, und brennt ohne Rückstand ab. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht löslich in wässerigem Weingeist, Aether und Oelen, die Lösungen zeigen alkalische Reaction. Säuren lösen das Oxyacanthin leicht, und bildet damit meistens warzenförmige Krystallgruppen.

Schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Oxyacanthin sind krystallinische, bitter schmeckende, durch Eichengerbsäure in Flocken fällbare Salze.

Eine geistige Lösung des Oxyacanthins erzeugt nach Kemp mit einer geistigen Lösung der Picrinsäure einen reichlichen, gelben, nicht in Schwefel- Salz- und Essigsäure, wohl aber in Salpetersäure unter brauner Farbe löslichen Niederschlag.

Pereirin.

Der Name Pereirin von *Pereira*, letzteres dem portugiesichen Pereiro (Birnbaum) entnommen, muthmaasslich in Bezug auf die Aehnlichkeit der Früchte mit unseren Birnen.

Entdecker Goos und Peretti.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen. In der Pereira-Rinde, welche einem in Brasilien sehr verbreiteten Baume angehört. Angeblich gehört dieser Baum in die Familie der Apocyneen, und ist eine noch nicht genau bestimmte Species der Gattung Cerbera, welche im Mutterlande den Namen *Pignaucita*, *Paopente* und *Pao Pereiro* führt.

Darstellung. Wird aus der Rinde ganz auf gleiche Weise, wie das Chinin aus den Chinarinden, dargestellt, und aus Brasilien bei uns eingeführt. Auch zieht man die Rinde kalt mit angesäuertem Wasser aus, fällt mit Ammoniak, behandelt den Niederschlag mit Alkohol, entfernt letzteren aus der Tinctur durch Destillation, verdampft den Rückstand bis zur Trockne, zerreibt, löst in verdünnter Salzsäure, fällt nochmals durch Ammoniak, trocknet den Nieder-

schlag, und löst in Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt Pereirin als gelbröthliche oder hellbraune, unkrystallinische Masse zurück.

Aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, bildet das ausgewaschene und getrocknete Pereirin ein weisslich gelbes, im reinen Zustande nur wenig bitter schmeckendes Pulver, welches weder entfärbt, noch im krystallisirten Zustande erhalten werden konnte. Der Wärme ausgesetzt, schmilzt das Pereirin unter blutrother Färbung und Verbreitung eines, dem geschmolzenen Chinin ähnlichen Geruches, zuletzt bläht es sich auf, und verbrennt unter Zurücklassung einer schwammigen, porösen Kohle. Wasser löst das Pereirin nur sehr spärlich, obschon die wässerige Lösung einen bitteren Geschmack besitzt, Alkohol und Aether lösen leicht, und beim Verdampfen dieser Lösungen bleibt das Alkaloid firnissartig zurück. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pereirin unter schön violetter, nach und nach braun werdender Färbung, die mit Wasser verdünnte Lösung ist erst olivengrün, dann grasgrün, die salpetersaure Lösung des Pereirins ist blutroth, bald ins Graubraune übergehend, beim Verdünnen mit Wasser wird sie farblos.

Das Pereirin zeigt alkalische Reaction, und bildet mit Säuren neutrale, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen keines im krystallisirten Zustande dargestellt werden konnte, und welche sämmtlich zu firnissartigen, in Wasser löslichen Massen eintrocknen. Freie Kleesäure fällt sie nicht, dagegen bewirkt kleesaures Kali eine pulverförmige, gelblichweisse, Gerbesäure eine schmutziggelbe, in Wasser und freier Salzsäure lösliche Fällung. Chlorplatin erzeugt einen gelben, in Wasser wenig löslichen Niederschlag, beim Zersetzen desselben durch Schwefelwasserstoff entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher das Pereirin ähnlich, wie vor seiner Verbindung mit Chlorplatin, mit gelber Farbe niedergeschlagen wird.

Pelosin.

Synonym: Cissampelin.

Der Name von *Cissampelos* mit Hinweglassung der beiden ersten Sylben, *Cissampelos* von κισσος (Epheu) und ἄμπελος (Weinstock), weil die Pflanze eine schlingende, dem Epheu und Weinstock ähnliche ist.

Entdecker: Wiggers, später von Bödecker genauer untersucht.

Formel nach Bödecker: $C_{36}H_{21}NO_6$.

					In 100 Theilen:
36 At.	Kohlenstoff		2700	216	72,28
21 „	Wasserstoff		262,5	21	7,00
1 „	Stickstoff		175	14	4,68
6 „	Sauerstoff		600	48	16,04
1 „	Pelosin	=	3737,5	299	100,00

Vorkommen: In der amerikanischen Grieswurzel, *rad. Pareirae bravae*, früher fälschlich *rad. Butua* oder *Ambutua* genannt. Die Mutterpflanze derselben ist muthmaasslich *Cissampelos pareira* (Fam. Menispermeae).

Darstellung: Zerstossene Grieswurzel wird etwa 3—4 mal mit schwefelsaurem Wasser ausgekocht, die braunen, mit einander vermischten Abkochungen werden filtrirt, und, nachdem sie vollständig erkaltet sind, mit kohlensaurem Natron dergestalt gefällt, dass ein bedeutender Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist, indem derselbe nicht nur etwas Pelosin löst, sondern überhaupt die Zersetzung des Alkaloids zu befördern scheint. Es entsteht ein graubrauner Niederschlag, welcher abzuwaschen und zu trocknen, wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen, nöthigenfalls mit Thierkohle zu reinigen, und nochmals durch kohlensaures Natron, wie oben angegeben, zu fällen ist. Das auf diese Weise dargestellte Cissampelin ist abzuwaschen, höchst sorgfältig zu trocknen, zu zerreiben, und wiederholt mit wasser- und weingeistfreiem Aether auszuziehen. Aus der farblosen Lösung ist der Aether abzudestilliren, und bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung bei abgehaltener Luft bleibt wasserfreies Pelosin zurück. Bringt man aber diese ätherische Lösung auf Wasser, und destillirt hierauf den Aether ab, so bleibt das Hydrat, auf dem Wasser schwimmend, zurück. Auch beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Wasser scheidet sich, wenn dieses längere Zeit fortgesetzt wird, alles Pelosin als Hydrat zwischen den Schichten beider Flüssigkeiten ab. Das Pelosinhydrat ist demgemäss unlöslich in Aether, es ist ferner undurchsichtig, sehr leicht und locker, an den Fingern haftend, ähnlich der weissen Magnesia. Bei 100° verliert es seinen Wassergehalt, und bleibt als leichtes, trockenes Pulver zurück, welches, nachdem es vollständig ausgetrocknet ist, mit Leichtigkeit in wasserfreiem Aether löslich ist. Wendet man jedoch wasserhaltigen Aether an, so entzieht das Pelosin dem Aether Wasser, und gestaltet sich in Hydrat um. Das Pelosin hat überhaupt die grösste Verwandtschaft und ungewöhnlich grosse Adhäsion zum Wasser, es hält dasselbe in grösster Menge bei ge-

wöhnlicher Temperatur zurück, und scheint, was diese Eigenschaft anbelangt, sogar noch die Thonerde zu übertreffen. Das Pelosinhydrat ist ein Aeq. Pelosin mit 8 Aeq. Wasser, und bildet sich überhaupt überall, wo das Pelosin Gelegenheit hat, Wasser oder Wasserdampf zu binden, sehr rasch (Bödeker). Nach Wiggers enthält die Grieswurzel $\frac{1}{20}$—$\frac{1}{25}$ ihres Gewichtes Pelosin.

Das wasserfreie Pelosin bildet eine unkrystallisirbare, spröde, gelbliche, durchsichtige, geruchlose, widerlich süss, der Dulcamara ähnlich schmeckende Masse, es löst sich weder in kaltem, noch in siedendem Wasser, wird dagegen leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser als Hydrat gefällt.

Das Pelosin schmilzt leicht beim Erhitzen, wird, unter brauner Färbung, starkem Aufblähen, Ausstossung von nach verbrennendem Brod riechenden Dämpfen zersetzt, entzündet sich mit leuchtender, viel Russ absetzender Flamme, und lässt eine voluminöse, schwierig jedoch vollkommen abbrennende Kohle zurück. Es ist ausserordentlich leicht zersetzbar, und nur die farblose, ätherische Lösung möchte reines Pelosin enthalten. Augenscheinlich wirkt der Sauerstoff der Luft alsbald zersetzend ein, indem es sich anfänglich gelb, später nach und nach dunkler färbt. Wird ein solches, partiell zersetztes Pelosin mit Aether zusammen gebracht, so erfolgt Lösung des unzersetzten Pelosins, das bereits zersetzte bleibt zurück. Die vollkommen trockene Masse scheint jedoch eben keinen weiteren Zersetzungen ausgesetzt zu sein. Die Darstellung des reinen Pelosins und der Verbindungen desselben ist, wegen der leichten Zersetzbarkeit, wenn schon möglich, doch wenigstens ausserordentlich schwierig. Verdünnte Salpetersäure neutralisirt und löst, so wie die Säuren überhaupt, das Pelosin vollständig, und es entstehen auf diese Weise die Pelosinsalze, Salpetersäure von 1,25 jedoch verwandelt es in eine braungelbe, zähe, weder in Wasser, noch in verdünnter Salpetersäure lösliche Harzmasse, welche vielleicht derselbe Körper ist, den das Pelosin in seinem feuchten Zustande oder auch in seinen Lösungen an der Luft bildet (Pelosin + Sauerstoff). Die Salpetersäure bewirkt diese Zersetzung um so schneller, je concentrirter sie ist.

Das Pelosin bläut im befeuchteten Zustande rothes Lackmuspapier, und verhält sich überhaupt als starke Salzbasis. Es erzeugt mit Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Essig-, Klee- und Weinsäure sehr leicht lösliche Salze, welche jedoch, salzsaures Pelosin ausgenommen, nicht krystallisirbar sind, nach völligem Eintrocknen sind sämmtliche Pelosinsalze wiederum sehr leicht in Wasser löslich.

Salzsaures Pelosin bildet, wenigstens theilweise, kleine, warzenförmige Krystallgruppen. Bödeker erhielt jedoch auch dieses Salz nur als ein weisses, Wasser aus der Luft begierig anziehendes und in Alkohol lösliches Pulver. Die Formel des bei 110° C. getrockneten Salzes ist nach Bödeker: $Pel + HCl = NH_4, C_{36} H_{18} O_6, Cl$. Wasserhaltiges salzsaures Pelosin enthält nach genanntem Chemiker 2 Aeq. Wasser.

Chromsaures Pelosin, erhalten vermittelst doppelter Zersetzung, und zwar aus salzsaurem Pelosin und saurem chromsaurem Kali, bildet anfangs einen flockigen, lebhaft gelben Niederschlag, welcher beim Auswaschen und Trocknen schmutzig gelb wird. Beim Erhitzen etwas über 100° C. wird dieses Salz vollständig zerstört, und seine Formel ist nach Bödeker: $Pel + CrO_3 + 2 aq$.

Die syrupdicken Lösungen der übrigen Pelosinsalze bilden selbst nach langsamer, freiwilliger Verdunstung nur spröde, durchsichtige, luftbeständige Massen.

Das essigsaure Pelosin verhält sich gegen Reagentien folgendermassen: Kali und Ammoniak fällen weiss, voluminös, im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich, kohlensaures Ammoniak weiss und permanent, der auf Zusatz von kohlensaurem Natron entstandene, weisse Niederschlag löst sich in einem sehr grossen Ueberschuss des Reagenses. Phosphorsaures Natron fällt copiös weiss, Gerbesäure und Zinnchlorür ebenso, Chlorgold stark schmutzig gelb, Chlorplatin reichlich weisslich gelb, nach Bödeker blassgelb. Die Formel des Pelosin-Platinchlorids, welches getrocknet ein völlig amorphes, äusserst elektrisches Pulver bildet, ist nach Bödeker: $Pel, HCl + PtCl_2$. Die über dem, durch Chlorgold bewirkten Niederschlag schwimmende Flüssigkeit färbt sich bald violett, und lässt regulinisches Gold ablagern.

Harmalin.

Der Name Harmalin kommt von *Harmala*, und letzteres von *harmal*, womit man in den caspischen Ländern den Samen der gleich aufzuführenden Mutterpflanze bezeichnet.

Entdecker: Göbel 1837, von Fritzsche 1848 genauer untersucht.

Formel nach Fritzsche: $C_{27} H_{14} N_2 O_2$.

				In 100 Theilen:
27 At.	Kohlenstoff	2025	162	73,63
14 „	Wasserstoff	175	14	6,36
2 „	Stickstoff	350	28	12,73
2 „	Sauerstoff	200	16	7,28
1 „	Harmalin =	2750	220	100,00

Vorkommen: Es tritt, an Phosphorsäure gebunden, und mit einem zweiten Alkaloid, dem Harmin, vereinigt, in den Tegumenten und nur spurweise in den Kernen des Samens von *Peganum Harmala* (tartarisch Zyserlik) auf. Es findet sich diese Pflanze als ein lästiges Unkraut in den südrussischen Steppen, namentlich in der Krym.

Darstellung: Man kocht den gepulverten Samen mit verdünnter Essigsäure oder billiger mit verdünnter Schwefelsäure, und fällt die so erhaltene Abkochung mit Kalilauge. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen, es schiesst aus dieser Lösung Harmalin in Krystallen an. Dasselbe wird mit Essigsäure neutralisirt, das so entstandene Salz mit vegetabilischer Kohle entfärbt, und hernach mit Kali oder Ammoniak Harmalin niedergeschlagen. Nachdem es getrocknet ist, muss es durch nochmalige Umkrystallisation gereinigt werden. Das nach dieser älteren Vorschrift dargestellte Präparat enthält jedoch immer Harmin. Um beide Alkaloide zu isoliren, kann man, nachdem man sie in salzsaure Salze umgestaltet hat, mit concentrirter Kochsalzlösung abwaschen, und in Wasser lösen. Ist es nöthig, so entfärbt man mit Thierkohle, und fällt durch Ammoniak, welches man nach und nach mit Vorsicht zusetzt. Hierbei wird zuerst Harmin gefällt, welches auf diese Weise fast vollständig von Harmalin getrennt werden kann. Nachdem das Harmin abfiltrirt ist, kann aus der noch heiss filtrirten Flüssigkeit das Harmalin vollständig gefällt werden. Diese so eben angeführte Trennungs-Methode ist von Fritzsche vorgeschlagen worden.

Das Harmalin bildet durchscheinende, in reinem Zustande zwar vollkommen weisse, jedoch gewöhnlich etwas in das Bräunlichgelbe spielende Krystalle, welche rhombische Säulen mit ein- und zweigliedrigen Oktaëderflächen, nach Fritzsche Rhomben-Oktaëder darstellen, und beim Erkalten einer heiss gesättigten, alkoholischen Lösung anschiessen. Es hat einen schwach bitteren, später etwas zusammenziehenden, scharfen Geschmack, färbt den Speichel citronengelb, und löst sich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer, leichter in siedendem Alkohol. Auch in Steinöl, Terpenthinöl, Citronenöl ist das Harmalin nicht unlöslich, concentrirte alkoholische Lösungen desselben werden durch Aether gefällt. Beim Erhitzen in einem Platinlöffel schmilzt es, unter Ausstossung weisser, übel riechender Dämpfe, zu einer braunrothen Flüssigkeit, verbrennt, und lässt eine glänzende, ohne Rückstand abbrennende Kohle. Bei trockener Destillation in einer pyrochemischen Glasröhre erfolgt partielle Zersetzung des Harmalins, wobei zu gleicher Zeit ein weisser, mehlartiger Sublimat auffliegt.

Das Harmalin enthält kein Krystallwasser, bildet mit den Säuren gelb gefärbte, meistens leicht lösliche, theilweise krystallinische Salze, aus welchen es durch ätzende Alkalien, wie aus dem oben Bemerkten erhellt, unverändert gefällt wird.

Chromsaures Harmalin ist ein pulveriges, gelbes, in Wasser schwer lösliches Salz, saures chromsaures Harmalin bildet büschelförmige Krystallgruppen (Fritzsche).

Salzsaures Harmalin erscheint in langen, feinen, gelben, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln. Es enthält 4 At. Krystallwasser, und bildet mit Chlorplatin ein gelbes Doppelsalz, die Formel des letzteren ist nach Varrentrapp und Will: Ha H, Cl + Pt Cl_2, nach Fritzsche $C_{27} H_{15} N_2 O_2 Cl_3$ Pt. Auch mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Harmalin ein krystallinisches, schwer lösliches Doppelsalz.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Harmalin sind dem salzsauren Salz ähnlich.

Schwefelsaures Harmalin erscheint, über Schwefelsäure verdunstet, als eine gelbe, strahlig-krystallinische Masse.

Salpetersaures Harmalin bildet nadelförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Phosphorsaures und doppelt kohlensaures Harmalin krystallisiren gleichfalls in nadelförmigen Krystallen.

Mit Alaun gebeizte Zeuge nehmen auf Zusatz von Harmalinsalzen schön gelbe Farbe an.

Harmalinroth nennt Göbel das zur technischen Benutzung zubereitete Pulver des Harmalasamens, in welchem durch chemische Behandlung das ursprünglich vorhandene, gelbe Pigment in ein rothes verwandelt ist. Das Harmalinroth ist braunroth, pulverisirter Cochenille an Farbe nicht unähnlich, und färbt mit Alaunsalzen gebeizte Seide oder Wolle, je nach dem Grade der Concentration der gebeizten Abkochung, vom dunklen Ponceau bis zum hellsten Blassroth.

Harmin.

Entdecker: Fritzsche.

Formel: $C_{27} H_{12} N_2 O_2$.

					In 100 Theilen:
27	At.	Kohlenstoff	2025	162	74,35
12	„	Wasserstoff	150	12	5,49
2	„	Stickstoff	350	28	12,83
2	„	Sauerstoff	200	16	7,33
1	„	Harmin =	2725	218	100,00

Vorkommen: Siehe Harmalin S. 417. Die Menge der beiden

Alkaloide in dem Samen beträgt 4%, wovon das Harmin etwas mehr als $1/3$ beträgt.

Darstellungs-Methode: Ist bei dem Harmalin bereits angegeben. Ausserdem ist das Harmin ein Zersetzungsproduct des Harmalins, und man erhält es beim Erhitzen des chromsauren Harmalins bis zu 120° in einem Kolben, und durch nachheriges Ausziehen des Inhaltes des Kolbens mit Alkohol oder salzsaurem Wasser. Beim Verdampfen des Alkohols oder Zerlegung der salzsauren Lösung mit Ammoniak erhält man Harmin.

Das Harmin bildet mehrere Linien lange, farblose, harte, spröde, glänzende, stark lichtbrechende Krystalle, deren Form ein vierseitiges, rhombisches Prisma mit auf den scharfen Seitenkanten schief aufgesetzten Endflächen ist. Es ist in Wasser nicht löslicher, als Harmalin, in Alkohol schwerer löslich, als dasselbe, in Aether etwas löslich, Citronenöl, Terpenthinöl und Baumöl dagegen lösen es reichlich, es ist für sich geschmacklos, jedoch seine Salze zeigen bitteren Geschmack.

Salzsaures Harmin enthält 4 At. Wasser, ist in warmem Alkohol und Wasser leichter, als in kaltem, löslich, scheidet sich jedoch aus starkem Alkohol alsbald wasserfrei aus. Das Platindoppelsalz bildet einen flockigen, beim Erhitzen in der Flüssigkeit krystallinisch werdenden Niederschlag, die Formel desselben ist: $C_{27} H_{13} N_2 O_2 Cl_3 Pt$.

Auch mit Quecksilberchlorid gibt Harmin ein schwer lösliches, aus der heissen Lösung krystallisirendes Doppelsalz.

Mit der Schwefelsäure bildet das Harmin ein neutrales und ein saures Salz, desgleichen mit der Kleesäure. Das saure kleesaure Harmin bildet feine, büschelförmige Krystalle.

Chromsaures Harmin ist in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich. Mässig starker Alkohol löst es beim Sieden nicht unbedeutend.

Salpetersaures Harmin ist in kaltem Wasser schwer, in salpetersäurehaltigem noch schwerer löslich.

Porphyrharmin.

Synonym: *Harmala.*

Entdecker: Göbel, genauer von Fritzsche untersucht.

Dieser schöne, rothe, basische Farbestoff, den Göbel mit dem Namen Harmala, Fritzsche mit dem Namen Porphyrharmin bezeichnet, entsteht nach und nach durch Einwirkung von Alkohol und Oxydation vermittelst der Luft aus dem Samen. Das Porphyrharmin ist dasselbe Pigment, durch welches die Farbe und das Farbvermögen des Harmalarothes bedingt wird.

Darstellung: Eine Flasche wird bis zum Hals mit Harmalasamen gefüllt, soviel Weingeist aufgegossen, als nöthig ist, dass der Samen gerade bedeckt ist, und der verdunstete Weingeist von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach längerer Zeit bildet sich das durch seine rothe Farbe kenntliche phosphorsaure Porphyrharmin (phosphorsaure Harmala), der Weingeist ist abzugiessen, der Same mit Wasser und einer Säure zu versetzen, und das Porphyrharmin durch Ammoniak zu fällen. Es werden schön purpurrothe Flocken der Basis, welche jedoch noch etwas Harmalin beigemengt enthalten, auf diese Weise niedergeschlagen. Fügt man zu dem Weingeist, in welchem die Samen befindlich sind, eine Säure, so erhält man eine schöne, rothe Lösung, welche jedoch nach der Abdestillation des Weingeistes ins Braunrothe übergeht (Fritzsche).

Das Porphyrharmin bildet mit den Säuren rothe Salze, ist in Wasser nicht, jedoch in Aether und besonders in wasserfreiem Alkohol löslich.

Leukoharmin.

Entdecker: Fritzsche.

Darstellung: Chromsaures Harmalin wird einer etwas erhöheten Temperatur ausgesetzt, und die erhaltene, schwarze, poröse Masse mit kochendem Alkohol ausgezogen, nach dem Verdampfen desselben erhält man Leukoharmin in farblosen, nadelförmigen Krystallen. Auch kann man zu gelöstem Harmalin eine geringe Menge Salpetersäure fügen, diese Lösung concentriren, und weiter concentrirte Salpetersäure hinzufügen, es bleibt bei dieser Procedur salpetersaures Harmalin gelöst, und salpetersaures Leukoharmin, ein in der conc. Säure unlösliches Salz, fällt nieder.

Soll ein Gemenge von Harmala und Leukoharmin von einander geschieden werden, und kommt der Verlust von Harmalin nicht in Betracht, so löst man in Alkohol, welcher mit Essigsäure versetzt ist, und fällt die erhitzte Lösung durch Ammoniak, wobei sich Leukoharmin in weissen Krystallen ausscheidet. Das in Folge dieser Behandlung verharzte Harmalin bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Hydrocyanharmalin.

Entdecker: Fritzsche.

Formel: $C_{29} H_{15} N_3 O_2 = C_{27} H_{14} N_2 O_2 + C_2 NH$.

				In 100 Theilen:
29 At.	Kohlenstoff	2175	174	70,44
15 „	Wasserstoff	187,5	15	6,08
3 „	Stickstoff	525	42	17,00
2 „	Sauerstoff	200	16	6,48
1 „	Hydrocyanharmalin =	3087,5	247	100,00

Entsteht, wenn man Harmalin in verdünnter alkoholischer Blausäure bis zur Sättigung kochend löst, ferner durch Zusatz von Blausäure zu einer conc. Lösung von essigsaurem Harmalin, man erhält jedoch nach diesen Methoden nur geringe Ausbeute. Grosse Mengen dieses neuen Alkaloids entstehen augenblicklich, wenn gelöste Harmalinsalze mit gelöstem Cyankalium, oder auch zuerst mit überschüssiger Blausäure und sodann mit einem Alkali versetzt werden. Aus kalten wässerigen Lösungen wird amorphes, aus alkoholischen Lösungen dagegen krystallisirtes Hydrocyanharmalin auf diese Weise niedergeschlagen. Beigemengtes Harmalin lässt sich dem Niederschlage leicht durch verdünnte Essigsäure entziehen.

Das Hydrocyanharmalin bildet in reinem Zustande dünne, farblose, rhombische Tafeln, welche, bis zu 100° C. erhitzt, vorausgesetzt, dass sie vollkommen trocken sind, keine Veränderung erleiden, bei 180° zersetzen sie sich in Blausäure und Harmalin. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen mit Wasser, so wie auch beim Kochen mit Alkohol Blausäure entweicht. Beim Erhitzen des Alkaloids in einem Chlorzinkbad zerfällt es gleichfalls in Blausäure und rückständiges Harmalin. Aus allen diesen Thatsachen kann mit Bestimmtheit gefolgert werden, dass das Hydrocyanharmalin durch Zusammentreffen gleicher Aequivalente von Cyanwasserstoff und Harmalin entstanden ist.

Zur Darstellung der Hydrocyanharmalinsalze löst man das fertig gebildete Alkaloid in Säuren, jedoch besitzt es nicht die Eigenschaft, sich mit allen Säuren zu verbinden. Die Hydrocyanharmalinsalze, insofern sie überhaupt existiren und bekannt sind, besitzen eine solche Zusammensetzung, dass zu den entsprechenden Harmalinsalzen 1 Aeq. Blausäure getreten ist, und sind noch weniger beständig, als die neue Base.

Nitroharmalidin.

Synonym: Früher auch Chrysoharmin genannt.

Entdecker: Fritzsche.

Formel: $C_{27}H_{13}N_3O_6 = C_{27}H_{13}(NO_4)N_2O_2$.

				In 100 Theilen
27 At.	Kohlenstoff	2025	162	61,17
13 „	Wasserstoff	162,5	13	4,89
3 „	Stickstoff	525	42	15,84
6 „	Sauerstoff	600	48	18,10
1 „	Nitroharmalidin =	3312,5	265	100,00

Darstellung: Ein Gewichtstheil Harmalin wird zuerst mit 6—8 Th. Alkohol von 80%, dann mit 2 Th. conc. Schwefelsäure und endlich

mit 2 Th. mässig concentrirter Salpetersäure nach und nach vermischt und in heisses Wasser gestellt. Der entstandene, hellgelbe, krystallinische Niederschlag, das saure schwefelsaure Salz dieser neuen Basis, wird auf einem Filter mit Alkohol abgewaschen, hierauf in heissem Wasser gelöst, und das Nitroharmalidin durch Ammoniak oder ein anderes beliebiges Alkali gefällt. Verunreinigende fremde Körper entfernt man, wenn man nochmals in Säuren löst, und Kalilauge tropfenweise zu der kalten Lösung setzt, bis ein geringer Niederschlag entsteht. Sodann filtrirt man die Flüssigkeit in ein Glas, welches wenig Säure enthält, erwärmt auf 40—50^0, und fällt sodann vollständig durch Kali oder Ammoniak.

Das Nitroharmalidin bildet microscopische Krystalle von einer schön goldgelben Farbe, ist in kaltem Wasser nur wenig, leichter in kochendem löslich, sondert sich jedoch beim Erkalten in gut gebildeten Krystallen aus. In Alkohol löst es sich, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht, schwieriger in Aether. Auch in ätherischen, wie in fetten Oelen, erfolgt bei höherer Temperatur Lösung, beim Erkalten dieser Lösungen fällt es wiederum nieder. Aus einer warmen Lösung des Nitroharmalidins in Steinöl schiesst beim Erkalten eine Verbindung von Nitroharmalidin mit Steinöl in hellgelben Nadeln an.

Mit den Säuren bildet das Nitroharmalidin gelb gefärbte Salze.

Chlorwasserstoffsaures Nitroharmalidin erhält man in feinen, gelben, prismatischen Krystallen, wenn man das Alkaloid mit Alkohol übergiesst, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zusetzt, kocht und erkalten lässt. Mit Platinchlorid bildet dieses Salz einen voluminösen, hellgelben Niederschlag, welcher nach einiger Zeit vollkommen in microscopische Krystalle übergeht. Formel dieses Doppelsalzes ist: $C_{27} H_{14} N_3 O_6 Cl_3 Pt$. Auch mit dem Quecksilberchlorid bildet das Nitroharmalidin ein gelbes, flockiges, nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Doppelsalz.

Brom- und Jodwasserstoffsaures Nitroharmalidin krystallisiren dem salzsauren Salz ähnlich.

Neutrales schwefelsaures Nitroharmalidin ist ein ziemlich leicht in Wasser lösliches Salz, welches aus der Lösung des essigsauren Salzes beim Versetzen mit schwefelsaurem Ammoniak krystallinisch niederfällt. Bei einem geringen Gehalte freier Schwefelsäure ist jedoch dieses Salz nur sehr wenig in Wasser löslich, und es wird saures schwefelsaures Nitroharmalidin in hellgelben Krystallen gebildet, wenn man das Alkaloid in mit überschüssiger Schwefelsäure versetztem Alkohol löst, und erkalten lässt. Ueberschüssige Schwefelsäure fällt demgemäss neutrales schwefelsaures

Nitroharmalidin, während etwa vorhandene Sulfate der anderen beiden Basen im gelösten Zustande zurückbleiben.

Salpetersaures Nitroharmalidin, durch directe Verbindung erhalten, bildet gelbe, nadelförmige, ziemlich schwer in Wasser lösliche Krystalle.

Nitroharmalidin-Silberoxyd entsteht als ein voluminöser, gelbrother, gallertartiger Niederschlag beim Versetzen von salpetersaurem Nitroharmalidin mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Alkaloids mit salpetersaurem Silberoxyd schiesst Nitroharmalidin + salpetersaures Silberoxyd in voluminösen, verfilzten, hellgelben Nadeln an (Fritzsche).

Nitroharmidin.

Entdecker: Fritzsche.

Formel: $C_{27} H_{11} N_3 O_6$. In 100 Theilen:

27 At.	Kohlenstoff	2025	162	61,59
11 „	Wasserstoff	137,5	11	4,18
3 „	Stickstoff	525	42	16,00
6 „	Sauerstoff	600	48	18,23
1 „	Nitroharmidin =	3287,5	263	100,00

Bildung: Es entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Harmalin, entweder bei längerer Einwirkung der Säure überhaupt, oder auch bei Anwendung einer sehr conc. Säure, ferner durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Nitroharmalidin. Dem Nitroharmalidin werden bei der Bildung des Nitroharmidins durch weitere Einwirkung der Salpetersäure noch 2 Aeq. Wasserstoff entzogen. Das Nitroharmidin bildet schwefelgelbe, seidenglänzende Nadeln, ist nach Fritzsche ein dimorpher Körper, in Wasser wenig, leichter in Alkohol, in Aether nur spärlich löslich. Seine Salze sind hellgelb.

Salzsaures Nitroharmidin bildet feine, in Alkohol schwer lösliche Nadeln; das schwer lösliche Platindoppelsalz erscheint in nadelförmigen, sehr schwer löslichen Prismen.

Hydrocyannitroharmalidin.

Auch diese, dem Hydrocyanharmalin ähnliche Base ist von Fritzsche entdeckt worden. Sie wird beim Lösen von Nitroharmalidin in warmer, alkoholischer Blausäure oder beim Versetzen einer conc. Lösung von essigsaurem Nitroharmalidin mit conc. Blausäure gebildet. Sie krystallisirt in feinen, microscopischen Nadeln.

Organische Basen aus Eschscholtzia californica.

Walz hat aus der genannten, zu den Papaveraceen (?) gehörigen Pflanze drei neue, jedoch noch nicht mit Namen bezeichnete Basen

erhalten. Die eine derselben bildet mit Säuren rothe Salze, die andere ist in Aether, die dritte in Wasser löslich, und durch Schwefelsäure fällbar.

Erste Basis.

Darstellung derselben: Die trockne Wurzel wird mit verdünnter Essigsäure bis zur Erschöpfung behandelt, die rothen Auszüge werden stark verdunstet, falls es erforderlich sein sollte, filtrirt, und durch Ammoniak niedergeschlagen. Der entstandene, eigenthümlich violettfarbene Niederschlag wird, nachdem er ausgewaschen und gelinde getrocknet ist, mit Aether vollständig ausgezogen, und in die ätherische Lösung so lange salzsaures Gas geleitet, als sich noch ein hochrother Niederschlag bildet, welcher auf einem Filter mit Aether abzuwaschen ist. Die so erhaltene, salzsaure Basis ist hierauf in Wasser zu lösen, die Lösung von dem gefällten Harze zu trennen, und abermals durch Ammoniak niederzuschlagen. Die gefällte Basis wird wiederum in Aether gelöst, nochmals durch salzsaures Gas gefällt, das salzsaure Salz abermals in Wasser gelöst, und aus dieser Lösung, wie angegeben, die Basis durch Ammoniak gefällt.

Diese Basis I. besitzt im reinen Zustande weder Geschmack noch Farbe, erscheint jedoch gewöhnlich nach dem Trocknen als ein grauweisses, ins Violette spielendes Pulver, welches mit Säuren krystallinische, hochrothe Salze bildet.

Zweite Basis.

Darstellung derselben: Sie wird aus dem Kraute der Pflanze, nicht aus der Wurzel, auf ähnliche Weise mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, und hierauf durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist mit wässerigem Ammoniak abzuspülen, zu trocknen, mit Aether auszuziehen, wobei noch mehr von einem färbenden Stoffe zurückbleibt, die ätherische Lösung zu verdunsten, die ausgeschiedene Basis wieder in Essigsäure zu lösen, nochmals mit Ammoniak zu fällen, und den Niederschlag mit wässerigem Ammoniak zu digeriren. Die Basis wird in einer geeigneten Säure gelöst, die Lösung durch Blutkohle entfärbt, und durch Ammoniak niedergeschlagen.

Diese Basis II. bildet ein weisses, geschmackloses, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Aether lösliches Pulver, die Lösungen schmecken bitter. Mit den Säuren bildet diese Basis farblose, bitter und zugleich scharf schmeckende Salze.

Dritte Basis.

Darstellung: Diese Basis ist noch in der Lösung, aus welcher die beiden vorgenannten Alkaloide durch Ammoniak gefällt sind, sowie in den Abwaschflüssigkeiten enthalten. Man neutralisirt die ge-

sammelten Lösungen genau mit Essigsäure, und fällt durch Eichengerbsäure die Basis. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Abwaschen und Trocknen in Alkohol von 0,840 gelöst, die Lösung mit Kalkhydrat digerirt, die alkoholische Lösung der Basis abfiltrirt, und der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen, so lange als überhaupt noch etwas aufgenommen wird. Zur Entfernung des Kalkes wird in die weingeistige, alkalisch reagirende Lösung so lange kohlensaures Gas geleitet, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. Weiter wird der Weingeist durch Destillation entfernt, und der Rückstand mit siedendem, destillirtem Wasser behandelt, in welchem sich die dritte Basis löst, und etwaige, noch beigemengte Rückstände von den beiden, bereits beschriebenen Basen ungelöst zurückbleiben. Sodann wird die wässerige, wenig gefärbte Lösung bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst, wobei die färbenden Bestandtheile zurückbleiben, und durch die Verdunstung dieser ätherischen Lösung endlich die Basis in Krystallen erhalten.

Diese dritte, in Wasser ziemlich leicht lösliche Basis besitzt einen starken, widerlich bitteren Geschmack, und wird durch Ammoniak aus ihrer wässerigen Lösung weiss und flockig gefällt. Alkohol und Aether lösen diese Base leicht, bei gelindem Erhitzen schmilzt sie wie ein Harz, und mit den Säuren bildet sie leicht lösliche Salze, welche, selbst wenn die Lösung derselben nur 1% enthält, die charakteristische Reaction zeigen, durch Schwefelsäure eine schön violette Färbung anzunehmen.

Bebeerin.

Entdecker: Dr. Rodie zu Demarara 1834. Douglas Maclagan und T. G. Tilley untersuchten 1843 — 1845 das Bebeerin sorgfältiger, und fanden in demselben noch ein zweites Alkaloid, von ihnen Sipeerin (Bipeerin) genannt, auf. Die neuesten Untersuchungen über Bebeerin sind von Planta angestellt worden. Schlagendes Unterscheidungsmerkmal dieser beiden Basen ist, dass das Sipeerin von Aether nicht, das Bebeerin dagegen von demselben gelöst wird.

Nach der Analyse von Maclagan und Tilley sollte das Bebeerin die Formel $C_{35} H_{20} NO_6$, also die Zusammensetzung des Morphins nach Regnault's Analyse haben. Planta's neuere Analyse entspricht aber der Formel: $C_{38} H_{21} NO_6$. In 100 Theilen

38 At.	Kohlenstoff		2850	228	73,33
21 „	Wasserstoff		262,5	21	6,75
1 „	Stickstoff		175	14	4,50
6 „	Sauerstoff		600	48	15,42
1 „	Piperin	=	3887,5	311	100,00

Vorkommen: In der Rinde und dem Samen eines Baumes, welcher zu Demarara im britischen Guyana unter dem Namen Bebeera oder Green heart bekannt ist, und nach Schomburgk zu der Gattung *Nectandra* (*Persea*?), nach Lindley zu der Gattung *Ocotea*, jedenfalls also zu den Laurineen, gehört. Die genannte Rinde wird als Färbemittel in Anwendung gebracht, und das Bebeerin tritt mit einer eigenthümlichen Säure, der Bebeerinsäure, vereinigt auf.

Darstellung: Die Bebeera-Rinde wird mit schwefelsaurem Wasser ausgezogen, und dieser wässerige Auszug, welcher sich schnell stark trübt, verdunstet. Die eingedampfte Flüssigkeit ist von dem entstandenen hellbraunen Extractabsatz (einer Art Gerbesäure?) und Gypskrystallen durch Filtriren zu trennen, und aus dem gelbgrünen Filtrat sind die Basen durch Ammoniak in Verbindung mit Gerbsäure zu fällen. Der dunkelgraue Niederschlag ist auszuwaschen, und mit noch feuchtem, frisch gefälltem Bleioxydhydrat abzureiben. Die ganze Masse muss sodann auf dem Wasserbade eingetrocknet, die rückständigen Basen mit absolutem Alkohol ausgezogen, und letzterer aus der Lösung durch Destillation entfernt werden. Die Basen bleiben in Form einer harzähnlichen Masse zurück, dieselbe wird ausgetrocknet, sodann zerrieben, und mit einer grossen Menge Aether, welcher gänzlich frei von Wasser und Alkohol ist, übergossen, er löst Bebeerin langsam und nicht leicht, Sipeerin bleibt zurück. Nach der Abdestillation des Aethers bleibt Bebeerin als amorphe, harzähnliche Masse zurück.

Nochmaliges Lösen in Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle vollendet die Reinigung der Basis. Durch Behandeln des dunkelgrauen Niederschlages mit Aetzlauge lässt sich gleichfalls die färbende Materie entfernen, und die Reinigung der als Hydrat fast weiss zurückbleibenden Base ist alsdann durch Lösen in Alkohol u. s. w., wie schon angegeben, zu vollenden. Durchaus ähnliche, als die hier angegebenen Resultate erhielt Maclagan bei der Behandlung des Samens, nur mussten die Methoden wegen des Gehaltes des Samens an Stärkemehl modificirt werden. Es ist jedoch das auf die erwähnte Weise dargestellte Bebeerin noch mit einer ansehnlichen Menge einer der Gerbsäure ähnlichen Substanz verunreinigt.

Planta löst dieses unreine Präparat in Essigsäure, filtrirt von dem Rückstande ab, versetzt das klare Filtrat mit überschüssigem Bleizucker, so lange als Bebeerin-Bleioxyd niederfällt, wäscht dasselbe mit kaltem Wasser sorgfältig aus, trocknet im Wasserbade, und zieht mit wasserfreiem Aether aus, nach dem Abdestilliren des letzteren bleibt Bebeerin als ein gelblich gefärbter, syrupähnlicher Körper zurück. Man löst denselben in absolutem Alkohol, worin er sich

leicht löst, vermischt mit kaltem Wasser, und setzt durch einen Glasstab in Bewegung, wobei dichtes, flockig-pulveriges Bebeerin niedergeschlagen wird.

Das Bebeerin ist im reinen Zustand vollkommen weiss, im unreineren Zustande hellgelb, amorph, in 1766 Th. siedenden, in 6650 Th. kalten Wassers, in 5 Th. absoluten Alkohol und 13 Th. Aether löslich, und besitzt einen bitteren, etwas harzigen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es, stösst bei 180°, wobei seine Zersetzung beginnt, eigenthümlich riechende Dämpfe aus, und ist ohne Rückstand verbrennlich. Salpetersäure verwandelt das Bebeerin beim Erhitzen in einen gelben, vielleicht der Pikrinsäure nahe stehenden Körper, beim Lösen des Bebeerins in Schwefelsäure entwickelt sich ein harzähnlicher Geruch. Doppelt chromsaures Kali in Verbindung mit Schwefelsäure schwärzt das Bebeerin.

Das Bebeerin zeigt stark alkalische Reaction auf geröthetes Lackmuspapier, löst sich leicht in verdünnter Schwefel- und Salzsäure, seine Salze sind unkrystallinisch und gelb gefärbt. Gegen eine hinreichend conc. Lösung von salzsaurem Bebeerin zeigen die Hauptreagentien nach Planta folgendes Verhalten: Reine, sowie kohlensaure Alkalien, fällen dichte, feine, flockige, gelbliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels nur spärlich lösliche Niederschläge. Goldlösung fällt dicht, rothbraun, in Salzsäure schwerlöslich, Platinchlorid dicht, gelblichweiss, feinflockig, dessgleichen in Salzsäure schwer löslich, Sublimat auf Zusatz von Salmiak oder Salzsäure weiss, flockig, in Salzsäure und Salmiak löslich, Jodkalium weisslich flockig, Rhodankalium gelblichweiss, Jodtinctur kermesfarben, Pikrinsäure schwefelgelb und dicht flockig, Jodsäure in der Kälte hellrothbraun, der Niederschlag nimmt schnell dunkelrothe Färbung an. Gerbesäure erzeugt einen weisslichen, flockigen, pulverigen Niederschlag. Natrium-Iridiumchlorid fällt dicht und rosenfarben, in Salzsäure leicht löslich, Kalium-Quecksilberjodid gelblichweiss, in Salzsäure gleichfalls leicht löslich.

Das aus salzsaurem Bebeerin durch Chlorplatin gefällte Doppelsalz besteht aus: Be, H Cl + Pt Cl_2.

Sipeerin.

Synonym: Bipeerin.

Der Name Sipeerin ist von *Sipeeri*, mit welchem Namen die holländischen Ansiedler den in Rede stehenden Baum bezeichnen, entnommen.

Zusammensetzung unbekannt.

Darstellung: Den oben erwähnten, in Aether nicht löslichen Rückstand reinigt man durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle,

Das Sipeerin bildet eine unkrystallinische, dunkelrothbraune, harzähnliche, durchsichtige, in Wasser sehr wenig, dagegen selbst in wässerigem Alkohol leicht lösliche Masse.

Die Sipeerinsalze bleiben nach dem Verdunsten als olivenbraune, amorphe Massen zurück, welche vom Glase in glänzenden, Krystallflittern ähnlichen Schuppen abspringen.

Caffeïn.

Der Name Caffeïn kommt von Kaffee, letzteres von dem türkischen *Kahveh*, welches überhaupt ein aus Samen dargestelltes Getränk bezeichnet.

Synonyme: Coffeïn, Theïn, Guaranin.

Entdecker: Unreines Caffeïn aus den Kaffeebohnen erhielt zuerst Runge 1820, in etwas reinerem Zustande erhielten es in dem darauf folgenden Jahre Robiquet, Pelletier, Caventou und Garot. Das angebliche Theïn wurde zuerst 1827 von Oudry dargestellt; Günther, welcher seine Versuche 1837 veröffentlichte, erhielt es gleichfalls aus verschiedenen Theesorten, die Identität des Theïns und Caffeïns ist von Berzelius, Mulder und Jobst festgestellt worden. Das sogenannte Guaranin erhielt Theodor Martius aus der Guarana, einer Art Paste, welche in Brasilien aus den Früchten der *Paullinia sorbilis* dargestellt wird, und dort für ein sehr geschätztes Arzneimittel gilt, jedoch wurde auch diese vermeintliche neue organische Basis 1840 von Berthemot und Dechastelus vermöge ihrer Eigenschaften sowohl, als Zusammensetzung für Caffeïn erkannt.

Formel nach Liebig und Wöhler: $C_8 H_5 N_2 O_2$.

				In	100 Theilen:
8 At.	Kohlenstoff		600	48	49,79
5 „	Wasserstoff		62,5	5	5,08
2 „	Stickstoff		350	28	28,83
2 „	Sauerstoff		200	16	16,30
1 „	Caffeïn	=	1212,5	97	100,00

Payen glaubte gefunden zu haben, dass das Caffeïn 1 At. Sauerstoff mehr enthalte; Nicholson und Rochleder zeigten aber, dass diess ein Irrthum sei. Nicholson will jedoch obige Formel verdoppelt ($= C_{16} H_{10} N_4 O_4$) wissen, in Folge einiger Verbindungen, welche er mit Platin-, Silber- und Quecksilbersalzen erhalten hat.

Vorkommen: Das Caffeïn ist in dem Kaffee an eine eigenthümliche Säure, von Rochleder Caffeïnsäure, von Payen Chlorogensäure genannt, gebunden vorhanden, und zwar tritt es als ein Dop-

pelsalz, als chlorogensaures Kali-Caffeïn, auf. Die unmittelbare Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist nach Payen:

63,5	Chlorogensäure,
7,5	Kali,
29,0	Caffeïn,
100,0	

Die Ehre der Entdeckung der Caffeïnsäure gebührt jedoch Pfaff, er bezeichnete dieselbe mit dem Namen aromatischer Kaffeesäure. Ausser der eben genannten Säure wies Pfaff noch Kaffeegerbsäure, an Kalk und Bittererde gebunden, in den Kaffeebohnen nach. Im Thee und in der Guarana (Guaranin) ist das Caffeïn (Theïn) an Gerbesäure gebunden. Auch die Blätter des Kaffeebaumes enthalten nach Van den Corpat Caffeïn, wenn schon in geringer Menge.

Darstellungs-Methoden: Rohe Kaffeebohnen werden wiederholt, etwa fünfmal (Pfaff), mit Wasser ausgekocht, die vereinigten Decocte erst mit Bleizuckerlösung gefällt, dann mit fein gepulvertem Bleioxydhydrat so lange gekocht, bis eine neu zugesetzte Quantität desselben nicht mehr gelbbraun gefärbt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure, wobei jedoch ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist, das Blei als schwefelsaures Bleioxyd ausfällt, gibt beim Verdunsten krystallinisches Caffeïn, welches, falls es gefärbt ist, nach dem Trocknen auf einem Ziegelstein nochmals mit Bleioxydhydrat und Thierkohle zu kochen und umzukrystallisiren ist. Auch aus der Mutterlauge kann bei fortgesetztem Verdampfen noch mehr Caffeïn gewonnen werden (Liebig).

Pfaff fällt die vereinigten Kaffeedecocte zuerst mit Bleizuckerlösung, filtrirt, fällt weiter mit Bleiessig, filtrirt nochmals, entfernt das überschüssige Blei durch Hydrothionsäure, filtrirt abermals, und setzt zur Abstumpfung der freien Säure kohlensaures Kali zu, wodurch ein ziemlich reichlicher, grauweisser, grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, kleinerentheils aus kohlensaurer Talkerde bestehender Niederschlag entsteht. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich bei fernerem Abrauchen bis zur Hälfte weiter ein grauweisses Pulver, reine kohlensaure Talkerde, ab, die filtrirte Flüssigkeit wird mit gereinigter Knochenkohle gekocht, dann weiter abgeraucht, und beim Erkalten erhält man Caffeïn in nadelförmigen, etwas gefärbten Krystallen, welche durch Lösen in Alkohol von 76° und freiwilliges Verdunsten desselben gereinigt werden können. Ebenso lieferte die Mutterlauge des essigsauren Kalis bei weiterem Abrauchen noch eine Quantität des Alkaloids, und Pfaff will auf diese Weise aus 6 ℔ roher Kaffeebohnen etwas mehr als 1½ Drachmen Caffeïn erhalten haben. —

Pelletier und Caventou erschöpfen ungebrannte Kaffeebohnen mit Alkohol, und behandeln das geistige Extract mit kaltem Wasser, wobei eine fettartige Materie zurückbleibt. Die wässerige Lösung wird mit Bittererde erwärmt, und dem entstandenen, leicht abgespülten Niederschlag das Caffeïn durch Alkohol entzogen.

Thee oder, was billiger ist, Theestaub wird mit Wasser und Bittererde (oder Kalk) ausgekocht, die warme Abkochung filtrirt, und bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit erwärmtem Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten dieser Lösung bleibt krystallinisches, reines Caffeïn zurück (Mulder).

Thee oder Theestaub wird mehrmals mit Wasser ausgekocht, und die concentrirten, bräunlichgrünen Abkochungen nach dem Coliren vollständig durch Bleiessig gefällt. Aus der filtrirten, weingelben Flüssigkeit wird alles überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Schwefelblei abfiltrirt, und aus der fast farblosen Lösung durch Abdampfen das Caffeïn, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren in Wasser, Alkohol oder Aether und Behandeln mit Blutkohle zu reinigen ist, gewonnen (Jobst).

Theeabkochung wird mit einem geringen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch Gerbesäure und fast sämmtlicher Farbestoff gefällt werden, dann wird heiss filtrirt, dieses Filtrat bis zum Trocknen verdampft, und der dunkelgelbe Rückstand, nachdem er mit Sand gemengt ist, im Mohrschen Sublimations-Apparat einer nach und nach vermehrten Hitze im Sandbade oder noch besser im Metallbade 10 — 14 Stunden ausgesetzt (Stenhouse). Es sublimiren nach dieser Methode schöne, wasserfreie Krystalle von Caffeïn. Ein Pfund Haysanthee gab auf diese Weise 74 Gran Thein (1,05 %).

Peligot fällt einen heissen Theeaufguss mit Bleiessig, versetzt sodann mit Ammoniak, filtrirt, entfernt durch Schwefelwasserstoff den Bleigehalt, filtrirt abermals, und concentrirt durch Abdampfen in gelinder Wärme, beim Abkühlen schiesst Caffein in reichlicher Menge an. Durch Verdunsten der Mutterlauge erhält man noch grössere Ausbeute. Peligot erhielt nach dieser Methode aus dem Perlthee 3,84 % (?) Ausbeute.

Man zieht gepulverte Guarana mit siedendem Weingeist aus, fällt die Auszüge durch Kalkmilch oder Bleioxydhydrat, wodurch gerbsaurer Kalk oder gerbsaures Bleioxyd gefällt werden, und Caffein bleibt in der Lösung. Man destillirt aus dieser Lösung den Alkohol vermittelst des Wasserbades ab, und der mit ein wenig Wasser versetzte Rückstand wird Behufs der Abscheidung eines graulichen, fetten, in Alkohol löslichen Oeles filtrirt und krystallisirt. Die erhal-

tenen, gefärbten Krystalle sind durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle zu reinigen (Martius).

Die Methode von Oudry zur Darstellung des Caffeïns ist nicht einfach genug, um empfohlen werden zu können, sie beruht dem Wesentlichen nach darauf, das gerbsaure Caffeïn in einer Kochsalzlösung gelöst zu erhalten, und dasselbe dann durch Bittererde zu zersetzen. Einige Verbesserungen dieser Oudryschen Methode sind von Günther vorgeschlagen worden.

Aus einer wässerigen Lösung krystallisirt das Caffeïn im geruchlosen, bitter nach Cacao schmeckenden, zwischen den Zähnen knirschenden, langen, luftbeständigen, biegsamen, seidenartig glänzenden Nadeln oder kurzen Prismen, welche nach Mulder 7% Krystallwasser enthalten. Nach Mulder bildet das Caffeïn harte, sehr glänzende, sechsseitige Säulen mit Zuspitzungen von 2 Millimeter Länge. Wenn man in eine conc. wässerige Lösung des Caffeïns einige wasserfreie Krystalle legt, so entstehen zuerst kleine, wasserfreie Nadeln, später legen sich jedoch an anderen Stellen des Gefässes wasserhaltende, lange sechsseitige Nadeln von wahrhaft zierlicher Ausbildung an. Bei 120° lässt das Caffeïn 2 At. Krystallwasser entweichen, bei 177°,8 schmilzt es, bei 384° ist es unzersetzt flüchtig, und bildet in diesem Zustande weisse, sich zu kleinen Nadeln verdichtende Dämpfe, auf dem Platinbleche über der Weingeistlampe erhitzt, ist es nach dem Schmelzen mit Flamme verbrennlich, ohne Kohle zu hinterlassen (Mulder). Wasserfreies Caffein löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 98 Th. Wasser, 97 Th. absoluten Alkohol und 194 Th. Aether, wasserhaltiges in 93 Th. Wasser, 158 Th. Alkohol und 298 Th. Aether; aus der alkoholischen und ätherischen Lösung des Caffeïns schiessen wasserfreie, flockige Krystalle an, welche nur bei langsamer Abdampfung feine Nadeln bilden (Mulder). Siedendes Wasser löst eine bedeutende Menge Caffeïn, und beim Erkalten erstarrt die heiss gesättigte Lösung zu einem Krystallbrei. Dessgleichen löst sich das Caffeïn leicht in Rosmarinöl, aber nicht in Terpenthinöl (Günther).

Wenn ein kräftiger Strom Chlorgas durch einen dicken Brei von Caffeïnkrystallen geleitet wird, so tritt eine nicht bis zum Sieden steigende Erhitzung der Flüssigkeit ein, und es enthält dieselbe nach Rochleder ausser freiem Chlor vier verschiedene Körper in Lösung, nämlich Salzsäure, das salzsaure Salz einer Basis, eine schwache Säure und ein äusserst flüchtiges, unangenehm riechendes Product, welches letztere Rochleder, da er auch nicht einmal eine kleine Menge desselben im reinen Zustande erhalten konnte, weiter zu erforschen ausser Stande war. Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit entweichen Chlorgas, Salzsäure und der soeben erwähnte flüchtige

Körper, und es schiessen, wenn die Flüssigkeit durch Verdampfen etwa bis auf Zweidritttheile in die Enge gebracht ist, Krystalle an, welche nach dem Abspülen mit kaltem Wasser und Auskochen mit absolutem Alkohol vollkommen durchsichtig und farblos sind, und eine sehr schwache Röthung des Lackmuspapiers bewirken. Rochleder nennt diesen neuen Körper Amalinsäure (von ἄμαλις schwach), um einerseits die schwach saure Beschaffenheit, andererseits die leichte Zersetzbarkeit desselben zu bezeichnen. Die Formel der Amalinsäure ist nach Rochleder: $C_{12} H_7 N_2 O_8$. Nachdem die Krystalle der Amalinsäure entfernt sind, gibt die Flüssigkeit bei weiterem Verdampfen nochmals Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren in heissem Wasser oder Alkohol, eine grossblätterige, fettig anzufühlende, farblose Krystallmasse darstellen, und welche das salzsaure Salz einer neuen Basis sind. Das Platindoppelsalz dieser neuen Basis, von Rochleder auf mehrfache Weise, namentlich durch Fällung einer weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer gleichfalls weingeistigen Lösung des Platinchlorids erhalten, wird beim Erhitzen vorübergehend zinnoberroth, und hat nach Rochleder folgende Formel: $C_2 H_4 N, Cl H, + Pt Cl_2$. Die neue Basis belegt der Entdecker derselben mit dem Namen Formylin, und drückt sie durch die Formel $C_2 H_4 N$ aus, sie kann als eine gepaarte Basis von Ammoniak mit Formyl betrachtet werden:

$$C_2 H_4 N = N H_3 + C_2 H.$$

Das Formylin steht in stöchiometrischer Hinsicht dem Wurtzschen Methylamin, dessen Formel $C_2 H_5 N$ ist, sehr nahe.

Auch bei dem Behandeln des Theobromins mit Chlor entsteht Amalinsäure, und Rochleder stellt es in Aussicht, den Zusammenhang der Basen Caffeïn und Theobromin in stöchiometrischer Beziehung durch weitere Arbeiten zu begründen. Geringere Quantitäten Salpetersäure äussern selbst in der Siedhitze keine zersetzende Wirkung auf das Caffeïn. Wird dasselbe aber mit einem starken Ueberschusse (etwa dem 3—4fachen Gewicht) rauchender oder auch gewöhnlicher conc. Salpetersäure längere Zeit gekocht, so entsteht ein zwischen den Zähnen knisternder, perl- oder silberglänzender, in grossen Blättern oder Rhomboëdern krystallisirender Körper, von Stenhouse Nitrotheïn, in neuester Zeit von Rochleder Cholestrophan genannt. Derselbe ist, nach älterer Annahme, aus $N_{19,39}$ $C_{42,87}$ $H_{4,24}$ und $O_{34,01}$ zusammengesetzt. Die neuere procentische Zusammensetzung, entsprechend der Formel $C_{10} H_6 N_2 O_6$, ist $C_{42,25}$ $H_{4,22}$ $N_{19,71}$, $O_{33,82}$. Das Cholestrophan ist überhaupt als ein Aeq. Amalinsäure + 1 Aeq. Sauerstoff zu betrachten, und unterscheidet sich von der Inosinsäure des Muskeln ($C_{10} H_8 N_2 O_{10}$) durch einen Mindergehalt von 4 Sauerstoff.

Nehmen wir mit Rochleder die Formel des Caffeïns $C_{16} H_{10} N_4 O_4 = C_2 N, C_2 H_5 N, C_{12} H_5 N_2 O_4$, und lassen Chlor bei Gegenwart von Wasser einwirken, so wird $C_2 N$ zerstört, $C_2 H_5 N$ erhält man als salzsaures Salz, die Gruppe $C_{12} H_5 N_2 O_4$ nimmt 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser auf und bildet Amalinsäure. Wenn die Oxydation durch fortgesetztes Einleiten von Chlorgas weiter getrieben wird, so entsteht aus der Amalinsäure ein dem Cholesterin täuschend ähnlicher Körper, welcher nichts Anderes ist als Nitrotheïn, (Cholestrophan). Die Bezeichnung Nitrotheïn entspricht weder der Zusammensetzung, noch der Entstehungsweise dieses Körpers, er ist keine Nitroverbindung, und entsteht durch die Einwirkung des Chlors eben sowohl, als durch die der Salpetersäure, desshalb ist die Rochleder'sche Bezeichnung besser. Das Cholestrophan scheint ein neutraler Körper zu sein, entbindet beim Kochen mit Kalilauge eine reichliche Menge Ammoniakgas, und es entsteht zu gleicher Zeit Kleesäure, welche sich mit dem Kali vereinigt (Stenhouse).

Conc. Schwefelsäure zersetzt das Caffeïn beim Erhitzen unter Schwärzung. Beim Kochen desselben mit Barytwasser, sowohl im luftleeren Raume, als an der Luft, fällt kohlensaurer Baryt zu Boden, und es erfolgt schwache Entwickelung von Ammoniakgas. Entfernt man aus der heissen Flüssigkeit den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, so erfolgt während des Abdampfens abermalige Fällung von kohlensaurem Baryt und Entwickelung von Ammoniakgas, salpetersaures Silberoxyd schlägt aus der Lösung cyansaures Silberoxyd als einen weissen, in vielem Wasser löslichen, sehr leicht in Ammoniak löslichen Körper nieder, und die von dem Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit nimmt schon nach wenigen Augenblicken schwarze Färbung an. Wenn Caffeïn bei abgehaltener Luft einige Tage lang mit einer beträchtlichen Menge Barytwasser in einer, mit Thermometerröhre versehenen Flasche gekocht wird, so erfolgt, unter Erzeugung von ameisensaurem Baryt, totale Zersetzung. (Das Caffeïn enthält die Bestandtheile von 2 At. Cyansäure und 1 At. Aethyloxyd weniger 1 At. Sauerstoff: $C_4 H_5 O + 2 N C_2 O - O = N_2 C_8 H_5 O_2$. Ob bei dieser Zersetzung Alkohol gebildet wird, ist nicht dargethan (Mulder).

Das Caffeïn zeigt nur sehr schwache basische Eigenschaften, wie sich denn z. B. eine wässerige Lösung desselben ganz indifferent verhält, und es überhaupt mit Säuren wenig entscheidende Salze bildet; viele Metallsalze, namentlich Brechweinstein, Bleizucker, Bleiessig, essigsaures Kupferoxyd, Blutlaugensalz, Chloreisen, Zinnchlorid, Jodnatrium, in Alkohol gelöstes Chlorplatin, dessgleichen Kalk- und Barytwasser fällen Caffeïnlösungen nicht. Gelöste Gerbsäure, dein-

gemäss auch Gallusaufguss, fällen kalte Caffeïninfusion weiss und flockig, und beim Erwärmen der Flüssigkeit verschwindet dieser Niederschlag wiederum, es erhellt hieraus, dass vermöge des Gerbesäuregehaltes des Thees in einem kalten Theeaufguss kein Caffeïn (Theïn) enthalten sein kann. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nach Mulder 3 At. Caffeïn + 1 At. Gerbesäure. In Kalilauge und Ammoniak ist das Caffeïn löslicher, als in reinem Wasser. Ein sehr vorzügliches Reagens auf Caffeïn ist nach Delffs das Kaliumquecksilberjodid, welches alsbald ziemlich voluminöse Fällung bewirkt, die nach kurzer Zeit in ein Haufwerk weisser glänzender Krystallnadeln (jodwasserstoffsaures Caffeïn + Jodquecksilber) übergeht. Eine grosse Anzahl anderer Alkaloide wird gleichfalls durch dieses Reagens, und zwar zum Theil aus sehr verdünnten Lösungen gefällt, jedoch spielen diese meistens gleichfalls weisslichen Niederschläge in das Gelbe, und behalten ihre ursprüngliche amorphe Beschaffenheit bei.

Setzt man zu einer heissen Lösung von Caffeïn in 85% Alkohol eine heisse wässerige Lösung von Cyanquecksilber, so sondern sich beim Erkalten farblose, nadelförmige, in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche, bei 100° C. nicht veränderliche Krystalle ab, sie haben nach Kohl und Swoboda die Formel: $C_{16} H_{10} N_4 O_4 + 2 C_2 N Hg$. Wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer wässerigen oder alkoholischen Caffeïnlösung setzt, so erhält man eine krystallinische Doppelverbindung, welcher Nicholson folgende Formel gibt: $C_{16} H_{10} N_4 O_4 + Ag O N O_5$.

Chlorwasserstoffsaures Caffeïn. Nach Mulder's Angabe absorbiren 100 Th. Caffeïn 31 bis 35, 49 Chlorwasserstoffgas (2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Basis). Wenn man nach Herzog Caffeïn in weder mit Alkohol, noch mit Wasser verdünnter conc. Salzsäure löst, so schiessen sehr schöne, halbzolllange, regelmässige, dem zwei- und eingliedrigen System angehörige oder nach Mohs semiprismatische Krystalle von salzsaurem Caffeïn an, welche durch Abspülen mit Aether vollkommen gereinigt werden können. Sie bestehen nach Herzog aus 86,02% Caffeïn und 13,98% Salzsäure (1 Aeq. Caffeïn + 1 Aeq. Salzsäure). Aus dem Angegebenen erhellt, dass muthmaasslicher Weise zwei Verbindungen des Caffeïns mit Salzsäure existiren.

Vermischt man eine conc. alkoholische Lösung des Caffeïns mit Chlorwasserstoff bis zur sauren Reaction, und fügt eine wässerige Lösung von Quecksilbersublimat hinzu, so entstehen kleine Krystallnadeln, welche sich beim gelinden Erwärmen wieder lösen, und beim Abkühlen in langen, seidenglänzenden, theilweise sternförmig-gruppirten Krystallen anschiessen. Diese Verbindung ist zuerst von Ni-

cholson dargestellt, und besteht nach Hinterberger aus $C_8H_5N_2O_2 + 2 Hg Cl$.

Chlorwasserstoffsaures Caffeïn bildet mit Platinchlorid ein in kleinen, pomeranzenfarbenen Krystallen anschiessendes Salz, welches am besten durch Versetzen einer heissen Lösung des Caffeïns in Salzsäure mit Platinchlorid und Abspülen der erhaltenen Krystalle mit Alkohol oder Aether dargestellt wird. Dieses ziemlich beständige Doppelsalz besteht aus $C_{16} H_{10} N_4 O_4$, $Cl H + Pt Cl_2$.

Wird salzsaures Caffeïn mit überschüssigem Goldchlorid versetzt, so erhält man lange, orangegelbe, sehr metallisch schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Formel nach Nicholson: $C_{16} H_{10} N_4 O_4$, $H Cl Au Cl_3$.

Nach meinen eigenen Versuchen wird eine alkoholische Lösung des salzsauren Caffeïns, welche mit überschüssiger Weinsteinsäure vorher versetzt ist, auf Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron nicht gefällt.

Schwefelsaures Caffeïn ist ein zum zwei- und eingliedrigen System gehöriges, in regelmässigen und grossen Krystallen anschiessendes Salz (Herzog).

Salpetersaures Caffeïn ist ein neutrales, gleiche Krystallisation wie das reine Alkaloid zeigendes Salz, welches Günther einfach durch Lösen in Salpetersäure erhalten haben will. Die Lösung geschieht nach demselben leicht, ohne dass Farbänderung eintritt.

Citronensaures Caffeïn, dessen Darstellung Günther jedoch nicht glücken wollte, hat man in neuester Zeit dadurch erhalten, dass man reines Kaffeïn zu gelöster Citronensäure bis zur Sättigung setzt, und die Flüssigkeit bei 40° C. verdunstet. Das Salz schiesst in langen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln an, und ist in Wasser leicht löslich. Sein Gehalt an Säure ist gering, er erleidet durch essigsaures Bleioxyd nur schwache Trübung. Billiger erhält man citronensaures Kaffeïn, wenn man rohen Kaffee mit sehr verdünnter Citronensäure auszieht, den Auszug mit einem gleichen Volumen Aether schüttelt, decantirt, und die wässerige Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet.

Milchsaures Caffeïn erhält man durch Lösen des Caffeïns in verdünnter Milchsäure und vorsichtiges Verdunsten. Es krystallisirt schwierig, und erscheint gewöhnlich amorph oder wenigstens nicht deutlich krystallisirt.

Durch fortgesetztes Waschen mit Wasser oder Alkohol werden die Caffeïnsalze vollkommen zersetzt. Auch beim Erhitzen an der Luft geben sie ihre Säure vollständig ab.

Die Wirkung des Caffeins besteht nach Dr. C. Lehmann darin, die Secretion des Harnstoffs und der Galle zu vermehren.

Azadirin.

Der Name dieses höchst problematischen Alkaloids ist dem ostindischen Namen dieses Baumes entnommen.

Entdecker: Piddington.

Vorkommen: In Neem Tolah von der *Melia Azadirachta*, einem ansehnlichen ostindischen Baume, dem sogenannten Neembaume (Fam. *Meliaceae*). Das schwefelsaure Salz dieser bitter schmeckenden organischen Basis ist als Surrogat des Chinins vorgeschlagen worden.

Cail-Cedrin.

Der Name dieses gleichfalls noch sehr der Bestätigung bedürfenden Alkaloids kommt von *Cail-Cedra*, dem heimathlichen Namen des Baumes, welcher es enthalten soll.

Entdecker: Caventou der Sohn.

Vorkommen: In der Rinde der *Swietenia senegalensis*, einem sehr grossen und prachtvollen Baume der afrikanischen Westküste, welcher der Familie der Meliaceae angehört.

Das Cail-Cedrin soll das Chinin an Wirksamkeit gegen Wechselfieber noch übertreffen.

Anisidin.

Entdecker: Cahours 1850.

Formel: $C_{14} H_9 NO_2$.

				In 100 Theilen
14 At.	Kohlenstoff	1050	84	68,29
9 „	Wasserstoff	112,5	9	7,32
1 „	Stickstoff	175	14	11,38
2 „	Sauerstoff	200	16	13,01
1 „	Anisidin	1537,5	123	100,00

Die Anisylsäure gibt bei der Destillation mit überschüssigem Baryt Kohlensäure, welche mit Baryt verbunden bleibt und Anisol, eine farblose, durchsichtige, bei 152° siedende Flüssigkeit, welche dem Phenol homolog ist. Wenn man zu Anisol nach und nach rauchende Salpetersäure bringt, und das Gefäss in zerstossenem Eis kühlt, so erhält man Nitranisol, bei fortgesetzter Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Nitranisol entstehen Binitranisol und Trinitranisol. Durch eine alkoholische Lösung von Schwefel-Ammonium wird das Nitranisol rasch angegriffen, es scheidet sich Schwefel ab, und das Alkohol behält eine neue organische Basis in Lösung, welche von dem Toluidin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff verschieden ist; es ist diese Basis das Anisidin. Es wird nur ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure zu der oben

erwähnten Lösung gesetzt, der Schwefel abfiltrirt, und aus dem braungelben Filtrat sondert sich beim allmählichen Verdampfen salzsaures Anisidin in Nadeln ab. Wird dieses in einer Retorte mit conc. Kalilauge destillirt, so nehmen die entweichenden Wasser-Wasserdämpfe ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das Anisidin, auf. Auch mit Kleesäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet das Anisidin krystallisirbare Salze, das Platindoppelsalz schiesst in gelben Nadeln an.

Nitranisidin.

Entdecker: Cahours 1850.

Formel: $C_{14} H_8 N_2 O_6 = C_{14} H_4 (NO_4) NO_2$.

				In 100 Theilen:
14 At.	Kohlenstoff	1050	84	50,00
8 „	Wasserstoff	100	8	4,76
2 „	Stickstoff	350	28	16,67
6 „	Sauerstoff	600	48	28,57
1 „	Nitranisidin	= 2100	168	100,00

Bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel-Ammonium auf eine alkoholische Lösung von Binitranisol unter Abscheidung von Schwefel. Die neu entstandene Basis bleibt in Alkohol gelöst, man versetzt mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure, und zerlegt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird mit Wasser auf dem Filter gewaschen, getrocknet und in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten die neue Basis sich zum grossen Theile abscheidet.

Das Nitranisidin bildet lange, granatrothe Nadeln von starkem Glanz, ist in kaltem Wasser unlöslich, kochendes Wasser nimmt eine ziemlich beträchtliche Menge davon auf, so dass die Lösung beim Erkalten gesteht. Das Verhalten gegen Alkohol erhellt aus dem, über die Darstellung des Alkaloids Mitgetheilten. Aether löst es, namentlich beim Erwärmen, leicht. Beim Erhitzen schmilzt das Nitranisidin, und ist bei stärkerem Erhitzen flüchtig.

Salpetersaures, schwefelsaures, chlor- und bromwasserstoffsaures Nitranisidin sind schön krystallisirte Salze.

Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln.

Binitranisidin.

Entdecker: Cahours 1850.

Formel: $C_{14} H_7 N_3 O_{10} = C_{14} N_7 (N O_4)_2 N O_2$.

				In 100 Theilen:
14 At.	Kohlenstoff	1050	84	39,43
7 „	Wasserstoff	87,5	7	3,28
3 „	Stickstoff	525	42	19,71
10 „	Sauerstoff	1000	80	37,58
1 „	Binitranisidin =	2662,5	213	100,00

Bildung und Darstellung: Wenn man bei gelinder Wärme Trinitranisol mit einer alkoholischen Schwefel-Ammoniumlösung digerirt, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe, bald tief braun werdende Färbung an, und gesteht zu einer Masse. Ist die Einwirkung vollendet, so erhitzt man zum Sieden, verdampft bis zu einem Drittel des ursprünglichen Volumens, versetzt mit überschüssiger, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure, kocht und filtrirt. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak fallen aus dem klaren, bräunlich gefärbten Filtrat tiefroth gefärbte Flocken, das neue Alkaloid, nieder.

Das Binitranisidin zeigt bald rothe, bald violettrothe Farbe, ist unkrystallinisch, schwer löslich in Wasser, leicht schmelzbar, und zu einer dem Zinnober ähnlichen Masse sublimirbar. Kalter Alkohol löst es spärlich, heisser reichlich, beim Erkalten dieser Lösung sondern sich dunkelvioletrothe, dem Zinnober ähnliche Krystalle ab.

Salzsaures, salpetersaures und schwefelsaures Binitranisidin sind lösliche, bei einem Ueberschuss von Säure krystallisirbare Salze, Wasser zersetzt diese Verbindungen dergestalt, dass Abscheidung der Base erfolgt.

Agrostemmin.

Entdecker: Schulze.

Zusammensetzung: unbekannt.

Vorkommen: Besonders reichlich in den Samenschalen von *Agrostemma Githago*.

Darstellung: Man zieht den ganzen Samen mit Alkohol, welcher mit Essigsäure angesäuert ist, aus, versetzt die eingeengte Flüssigkeit mit Bittererde, und behandelt den Niederschlag mit Alkohol. Beim Verdunsten desselben erhält man das Alkaloid in Krystallen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelblich weisse Blättchen darstellen.

Das Agrostemmin ist leicht schmelzbar, schwierig in Wasser, leicht in Alkohol löslich, und die geistige Lösung zeigt alkalische

Reaction. Concentrirte Schwefelsäure röthet es zuerst, schwärzt sodann, und beim Kochen mit Kalilauge wird es unter Ammoiakentwickelung zersetzt. Beim Neutralisiren mit verdünnten Säuren bildet das Agrostemmin krystallinische Salze, das schwefelsaure Salz ist in heissem Wasser leicht, noch leichter in Alkohol löslich. Das phosphorsaure Salz bildet einen volumiösen Niederschlag.

Das Platindoppelsalz ist von einer röthlichbraunen, das Golddoppelsalz von einer gelben Farbe.

Weitere Untersuchungen möchten wohl erst die Eigenthümlichkeit dieses muthmaasslich sauerstoffhaltigen Alkaloids feststellen.

Thymin.

Ist eine von Gorup-Besanez aus den von Fett möglichst befreiten Kalbsbriesen (*Glandula Thymus*) dargestellte neue organische Base, und zwar erhielt der genannte Chemiker aus 21 Pfund Kalbsbriesen etwa 200 Milligramm gereinigtes Thymin.

Es bildet diese neue Base feine, schneeweisse, concentrisch-gruppirte, vollkommen geruch- und geschmacklose, auf dem Platinblech unter bläulicher, wenig leuchtender Flamme und ohne Rückstand abbrennende Nadeln. Die Dämpfe derselben bläuen rothes Lackmuspapier stark. In Wasser ist das Thymin sehr leicht, in Alkohol viel weniger, in Aether gar nicht löslich. Kalilauge, sowie auch ätzendes Ammoniak, lösen es leicht.

Salzsaures und schwefelsaures Thymin sind leicht lösliche und verwitternde Salze. Das Platindoppelsalz, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildet schön gelbe, unter dem Microscop in oktaëdrischen Formen erscheinende Körner, welche in Wasser ziemlich leicht, dagegen in Alkohol nicht löslich sind.

Sachregister.

D.

E.

F.

G.

H.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

Autorenregister.

13.

95

245

38

26

. 18
19
35

23
25
98.

. 26
: 41
29

. 20
29

. 143
171

122